

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie životního prostředí



Bc. Václav Martinovský

**Izotopové složení olova vybraných referenčních materiálů
v jednotlivých krocích sekvenčního loužení**

**Lead isotopic composition of selected certified reference materials in three
step extraction procedure**

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: prof. RNDr. Martin Mihaljevič CSc.

Praha 2013

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu. Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 28. srpna 2013

Václav Martinovský

Poděkování

Rád bych poděkoval svému školiteli prof. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc. za benevolenci, trpělivost a poskytnutí cenných rad při sestavování mé diplomové práce. Rád bych také poděkoval Katedře fyzikální a makromolekulární chemie (jmenovitě panu Doc. RNDr. Tomáši Obšilovi, Ph.D. a paní prof. RNDr. Evě Tesařové, CSc.) za vloženou důvěru a poskytnutí finančních prostředků na realizaci mé práce.

Abstrakt

Tato práce se zabývá problematikou izotopového složení olova v referenčních materiálech. Referenční materiály byly louženy sekvenční extrakcí a izotopové složení olova bylo stanoveno s využitím hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS). V rešeršní části jsou shrnuty poznatky týkající se sekvenční extrakční analýzy, v následující části je rozebrána problematika využití izotopového složení olova ve vědách zabývajících se problematikou životního prostředí. V experimentální části je popsána použitá metodika a jsou zde prezentovány a diskutovány výsledky sekvenční extrakce a izotopového složení olova v analyzovaných referenčních materiálech.

Klíčová slova: izotopové složení olova, sekvenční extrakční analýza, referenční materiály

Summary

This work deals with the issue of lead isotopic composition in reference materials. These reference materials were extracted by using method of sequential extraction analyses Isotopic composition of the lead was determined by ICP MS (Thermo scientific). The first part summarizes knowledge in the field of sequential extraction analyses; in the following section issue of using isotopic composition of lead in environmental sciences is discussed. Experimental part describes research methodology and presents results of the sequential extraction and the isotopic composition of lead contained in the analysed reference materials.

Following reference materials were analysed: CRM BCR 483, CRM BCR 701, SRM NIST 2709a, SRM NIST 2710a, SRM NIST 2711a. Results of modified sequential extraction procedure BCR (three steps methodology created by Community Bureau of Reference, Belgium to harmonize technical procedure) measured in this work corresponds to the certified or indicative values. Isotopic composition expressed by isotopic ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ among fractions of BCR sequential extraction (fractions I – IV) was following: CRM BCR 483 (1,1168 – 1,1350); CRM BCR 701 (1,1583 – 1,1844); SRM NIST 2709a (1,1819 - 1,2118); SRM NIST 2710a (1,1583 – 1,1989); SRM NIST 2711a (1,1079 – 1,1284).

Key words: lead isotopic composition, sequential extraction analysis, reference materials

Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ	7
SEZNAM TABULEK.....	8
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	9
SEZNAM VOLNĚ LOŽENÝCH PŘÍLOH	10
1 ÚVOD	11
2 OLOVO	12
2.1 Historie olova	12
2.2 Zdroje Pb v životním prostředí.....	13
2.2.1 Přírodní zdroje Pb v prostředí.....	13
2.2.2 Antropogenní zdroje Pb.....	13
2.3 Formy Pb v prostředí	14
2.4 Mobilita a rozpustnost Pb	15
3 SEKVENČNÍ EXTRAKČNÍ ANALÝZA	16
3.1 Speciační analýza	16
3.2 Sekvenční extrakce	16
3.2.1 SEA BCR.....	17
3.3 Loužicí kroky metody SEA dle původní práce Tessiera	19
3.3.1 Výluh neutrální solí.....	19
3.3.2 Výluh slabě kyselým pufrům	20
3.3.3 Výluh redukčním činidlem	20
3.3.4 Výluh oxidačním činidlem	21
3.3.5 Výluh silnou minerální kyselinou	22
3.4 Nedostatky a omezení SEA.....	23
4 ANALÝZA IZOTOPOVÉHO SLOŽENÍ OLOVA	25
4.1 Izotopy a jejich význam.....	25
4.2 Izotopy Pb	25
4.2.1 Izotopy Pb geochemickými stopovači znečištění	26
4.2.2 Izotopy Pb v prostředí	27
4.2.3 Izotopové složení Pb odlišných antropogenních zdrojů.....	30
5 STANOVENÍ IZOTOPOVÉHO SLOŽENÍ OLOVA	32
5.1 Princip ICP MS	32
5.2 Hlavní konstrukční prvky ICP MS	33

5.3 Omezující faktory ICP MS	35
6 REFERENČNÍ MATERIÁLY	37
6.1 CRM BCR 483	37
6.2 CRM BCR 701	38
6.3 SRM NIST 2709a.....	39
6.4 SRM NIST 2710a.....	39
6.5 SRM NIST 2711a.....	40
7 POUŽITÁ INSTRUMENTACE A METODIKA	41
7.1 Přístroje	41
7.2 Chemikálie	42
7.3 Vzorky	42
7.4 Postupy.....	42
7.4.1 Sekvenční extrakce.....	42
7.4.2 Analýza izotopového složení Pb.....	43
8 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	44
8.1 CRM 483.....	44
8.2 CRM 701.....	48
8.3 SRM 2709a.....	52
8.4 SRM 2710a.....	56
8.5 SRM 2711a.....	60
9 ZÁVĚR.....	63
10 VOLNĚ VLOŽENÉ PŘÍLOHY	64
11 PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY	67

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Příklad grafického vyjádření izotopového složení Pb pomocí závislosti izotopových poměrů $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, vyznačené jsou oblasti charakteristické pro určité zdroje antropogenního a litogenního Pb spolu s analyzovanými vzorky; převzato od Ettlera a kol. (2004).	27
Obr. 2: Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem; převzato od Mihaljeviče a kol. (2004).	33
Obr. 3: Množství vyextrahovaného Pb optimalizovanou metodou SEA BCR z CRM 483 porovnané s indikativními hodnotami (Rauret a kol., 2000).....	44
Obr. 4: Graf závislosti $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ na $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ CRM 483 (frakce I - IV) a regionálních studií (A, B Bacon a Hewitt, 2004 (frakce I - IV); C, D, E Monna a kol., 1997).	47
Obr. 5: Množství vyextrahovaného Pb optimalizovanou procedurou SEA BCR z CRM 701 porovnané s certifikovanými hodnotami (Rauret a kol., 2001).....	48
Obr. 6: Graf závislosti $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ na $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ CRM 701 (frakce I - IV) a regionálních studií (A, B, C Monna a kol., 1997; D Alleman a kol., 1999; E, F Bove a kol., 2011).	50
Obr. 8: Zastoupení Pb vyextrahovaného z jednotlivých frakcí metody SEA BCR vyjádřené v procentech.....	51
Obr. 7: Množství Pb vyjádřené sumou čtyř kroků metody SEA BCR (I – kyselinou rozpustná frakce, II – redukovatelná f., III – oxidovatelná f., IV – reziduální f.)	51
Obr. 9: Množství vyextrahovaného Pb optimalizovanou metodou SEA BCR z SRM 2709a	52
Obr. 10: Graf závislosti $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ na $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ SRM 2709a (frakce I - IV) a regionálních studií (A Dunlap a kol., 2008; B, C Kayhanian, 2012).	54
Obr. 11: Množství vyextrahovaného Pb optimalizovanou metodou SEA BCR z SRM 2710a porovnané s SRM 2710 (Sutherland a Tack, 2002).....	56
Obr. 12: Graf závislosti $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ na $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ SRM 2710a a 2711a (frakce I - IV).....	58
Obr. 13: Množství vyextrahovaného Pb optimalizovanou metodou SEA BCR z SRM 2711a porovnané s SRM 2711 (Sutherland a Tack, 2002).	60

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Fyzikálně-chemické vlastnosti Pb.	12
Tab. 2: Experimentální protokoly SEA dle původní práce Tessiera a kol., (1979) a dle standardizované (modifikované) metodiky BCR (Rauret a kol., 1999).	18
Tab. 3: Čtyři hlavní izotopy Pb s uvedeným poločasem rozpadu mateřských radionuklidů, převzato od Komárka a kol. (2008).	26
Tab. 4: Příklady izotopového složení Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) různých antropogenních zdrojů Pb; převzato od Komárka a kol., 2008.	29
Tab. 5: Příklady producentů RM a CRM používaných při analýze geomateriálů.	37
Tab. 6: Operační podmínky prvkové a izotopové analýzy ICP MS.	41
Tab. 7: Indikativní hodnoty extrahovatelného množství Pb (mg.kg^{-1}) v CRM 483 v této práci, porovnané s hodnotami Pb studií Kubové a kol. (2004), Sutherlanda a Tacka (2002) a indikativními hodnotami Pb ve studii Raureta a kol. (2000).	44
Tab. 8: Množství Pb (%) vyloučeného z analyzovaných referenčních materiálů.	45
Tab. 9: Izotopové složení Pb v CRM 483.	46
Tab. 10: Indikativní hodnoty extrahovatelného množství Pb (mg.kg^{-1}) v CRM 701 v této práci, porovnané s hodnotami Pb studií Kubové a kol. (2004) a certifikovanými hodnotami Pb studie Raureta a kol. (2001).	48
Tab. 11: Izotopové složení Pb v CRM 701.	49
Tab. 12: Hodnoty extrahovatelného množství Pb (mg.kg^{-1}) v SRM 2709a.	52
Tab. 13: Certifikované hodnoty celkového množství Pb (mg.kg^{-1}) a hodnoty vyloučeného množství Pb (mg.kg^{-1}) dle studie EPA v SRM 2709a, SRM 2710a, SRM 2711a.	52
Tab. 14: Izotopové složení Pb v SRM 2709a.	53
Tab. 15: Indikativní hodnoty extrahovatelného množství Pb (mg.kg^{-1}) v SRM 2710a (tato práce) porovnané s hodnotami Pb v SRM 2710 studií Kubové a kol. (2004), Sutherlanda a Tacka (2002) a Li a Thorntona (2001).	56
Tab. 16: Izotopové složení Pb v SRM 2710a.	57
Tab. 17: Izotopové složení vzorků z vybraných regionálních důlních oblastí (Rabinowitz, 2005).	59
Tab. 18: Indikativní hodnoty extrahovatelného množství Pb (mg.kg^{-1}) v SRM 2711a (tato práce) porovnané s hodnotami Pb v SRM 2711 studií Kubové a kol. (2004), Sutherlanda a Tacka (2002) a Li a Thorntona (2001).	60
Tab. 19: Izotopové složení Pb v SRM 2711a.	61

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BCR	Referenční úřad Společenství (<u>C</u> ommunity <u>B</u> ureau of <u>R</u> eference, Belgium)
ICP MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (<u>i</u> nductively <u>c</u> oupled <u>p</u> lasma <u>m</u> ass <u>s</u> pectrometry)
ICP SF-MS	hmotnostní spektrometrie s magnetickým analyzátozem a indukčně vázaným plazmatem (<u>i</u> nductively <u>c</u> oupled <u>s</u> ector <u>f</u> ield <u>p</u> lasma <u>m</u> ass <u>s</u> pectrometry)
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii (<u>I</u> nternational <u>U</u> nion of <u>P</u> ure and <u>A</u> ppplied <u>C</u> hemistry)
LA ICP MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a laserovou ablací (<u>i</u> nductively <u>c</u> oupled <u>p</u> lasma <u>m</u> ass <u>s</u> pectrometry with <u>l</u> aser <u>a</u> blation)
NIST	Národní institut standardů a technologie (<u>N</u> ational <u>I</u> nstitute of <u>S</u> tandards and <u>T</u> echnology, USA)
PE	polyethylen
RSD	relativní směrodatná odchylka (<u>r</u> elative <u>s</u> tandard <u>d</u> eviation)
SEA	sekvenční extrakční analýza (<u>s</u> equential <u>e</u> xtraction <u>a</u> nalysis)
SD	směrodatná odchylka (<u>s</u> tandard <u>d</u> eviation)
TEL	tetraethylolovo (<u>t</u> etraethyl <u>l</u> ead)
TIMS	hmotnostní spektrometrie s termální ionizací (<u>t</u> hermal <u>i</u> onization <u>m</u> ass <u>s</u> pectrometry)
TOF ICP MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a průletovým analyzátozem (<u>i</u> nductively <u>c</u> oupled <u>p</u> lasma <u>t</u> ime- <u>o</u> f- <u>f</u> light <u>m</u> ass <u>s</u> pectrometry)

SEZNAM VOLNĚ LOŽENÝCH PŘÍLOH

Obr. 14: Porovnání množství vyextrahovaného Pb z RM a CRM analyzovaných v této práci.	65
Obr. 15: Porovnání množství Pb dle certifikovaných nebo indikovaných hodnot jednotlivých frakcí metody SEA BCR (Rauret a kol., 2000, 2001: CRM 483, CRM 701; Sutherland a Tack, 2002: SRM 2710, SRM 2711.....	65
Obr. 16: Graf závislosti poměru $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ na $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ znázorňující střední hodnotu izotopové složení všech analyzovaných referenčních materiálů v této práci.....	66

1 ÚVOD

Olovo (Pb) je přirozenou součástí zemské kůry. Od starověku bylo Pb využíváno lidskou společností; rozšíření využití Pb a jeho sloučenin do mnoha průmyslových odvětví mělo za důsledek mnohonásobné navýšení koncentrací Pb ve všech složkách životního prostředí. Zvýšený obsah Pb v prostředí měl negativní dopad i na zdraví člověka. Sledování míry znečištění prostředí olovem, identifikace jeho zdrojů a možnosti, jak snížit jeho dopad na životní prostředí jsou v současnosti náplní studií mnoha vědních oborů.

Sekvenční extrakce je efektivním nástrojem umožňujícím frakcionaci Pb a jeho forem ve vzorku do výluhů selektivních extrakčních činidel. Množství uvolněného Pb v jednotlivých loužicích krocích sekvenční extrakce poskytuje informaci o potenciálním riziku; o původu, biodostupnosti, mobilitě a transportu Pb v životním prostředí.

Izotopové složení Pb není ovlivněno fyzikálně-chemickými frakcionančními procesy, a proto lze izotopové analýzy (stanovení jednotlivých izotopů Pb: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) úspěšně využít k vystopování zdrojů lokálního i globálního znečištění prostředí olovem.

Referenční materiály a certifikované referenční materiály obsahují známé (certifikované) množství stanovovaných složek, většina z nich ale neobsahuje informaci o zastoupení jednotlivých izotopů Pb.

Úkolem této práce je poskytnout informace o extrahovatelném množství Pb a izotopovém složení Pb ve vybraných referenčních materiálech a poskytnout tak další cenné informace o materiálech používaných k ověření správnosti laboratorních postupů a výsledků v laboratořích po celém světě.

Tato práce shrnuje v rešeršní části poznatky o metodách sekvenční analýzy, dále popisuje problematiku využití izotopového složení Pb v environmentálních vědách. Rovněž je uvedena vhodná instrumentace a popsány jsou jednotlivé vybrané referenční materiály. V experimentální části je uvedena použitá metodika a instrumentace a dále jsou diskutovány výsledky získané sekvenční extrakcí a izotopovou analýzou.

2 OLOVO

2.1 Historie olova

Olovo (Pb) je člověku známé již mnoho tisíc let, první zmínky o něm pocházejí z doby 3. tis. př. n. l. Jde o jeden z nejstarších člověku známých kovů. Využití v době jeho objevu bylo široké, archeologické nálezy potvrzují využití Pb pro výrobu vodovodního potrubí, pro tvorbu pečetidel nebo tabulek pro psaní, k tvorbě slitiny s mědí, ale i pro padělání zlatých předmětů a v neposlední řadě i v kosmetice v podobě sulfidu olovnatého a olověné běloby užívané k líčení. Pb znali naši předci jako kov těžký, měkký, ale také jedovatý (Navrátil a Rohovec, 2006).

Římany bylo Pb využíváno kromě budování vodovodních systémů tvořených z olověných trubek i ke skladování potravin a především vína, nápoje připravovaného z vinné révy v olověných nádobách. Organické kyseliny obsažené v hroznech vinné révy v kyselém prostředí se stěnami olověné nádoby reagují a umožňují tak přechodu Pb v podobě organických solí do nápoje (Navrátil a Rohovec, 2006).

Toxické účinky Pb a jeho sloučenin zaznamenali jako první alchymisté. Napříč kulturami byly v honbě za elixírem nesmrtelnosti, transformací ve zlato či stříbro objeveny s předstihem mnohé fyzikální a chemické vlastnosti tohoto kovu, jeho sloučenin i mnohých slitin.

Ve středověku bylo Pb využíváno k odlévání nábojů, slitiny s antimonem bylo využíváno pro výrobu matric do knihtiskařských strojů, v mnohých podobách bylo Pb a jeho sloučenin využíváno i v lékařství, zejména ve stomatologii. Jako materiálu odolnému proti působení kyseliny sírové bylo Pb využíváno v chemickém průmyslu od 19. století (Navrátil a Rohovec, 2006).

Olovo je těžký, velmi dobře kujný, korozi odolný a toxický kov. Jeho základní fyzikálně-chemické vlastnosti jsou uvedeny v tab. 1.

Tab. 1: Fyzikálně-chemické vlastnosti Pb.

Chemická značka	Pb (lat. Plumbum)	Teplota tání	327,5 °C
Atomové číslo	82	Teplota varu	1749 °C
Relativní atomová hmotnost	207,2 g.mol ⁻¹	Hustota	11,34 g.cm ⁻³
Elektronová konfigurace	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	Atomový poloměr	175 pm
Skupenství	pevné	Oxidační stavy	II, IV

Ve 20. století se Pb dostalo na vrchol v možnostech využití i v množství vytěžené a zpracované olovené rudy. Důsledkem byl prudký vzestup množství Pb v životním prostředí.

2.2 Zdroje Pb v životním prostředí

2.2.1 Přírozené zdroje Pb v prostředí

Z přírodních zdrojů Pb je významné zvětrávání hornin a vulkanická činnost. Průměrná koncentrace Pb v zemské kůře se pohybuje v intervalu 12 - 16 mg.kg⁻¹ (Adriano, 2001).

Zvětráváním hornin se Pb dostává do půdy. Přírozená koncentrace Pb v půdě v globálním průměru je odhadována na 15 mg.kg⁻¹ (Reaves a Berrow, 1984), naproti tomu Kabata-Pendias (2001) uvádí hodnotu 25 mg.kg⁻¹ Pb. Formy Pb a jejich koncentrace v půdním prostředí se liší a odvíjejí se od typu půdy; vyšší naměřené koncentrace nemusí nutně znamenat vliv antropogenní činnosti.

Atmosférické aerosolové částice obsahují Pb pocházející z přírodních i antropogenních zdrojů, poměrově ale množství Pb vstupující do atmosféry důsledkem lidské činnosti významně převyšuje vstupy přírodní. Zatímco v Evropě se koncentrace Pb v atmosféře pohybuje v rozmezí 55 – 340 ng.m⁻³, na Jižním pólu, kde vliv člověka na prostředí je nepatrný, je to jen 0,63 ng.m⁻³. Přesto může množství Pb a jeho sloučenin dosáhnout v blízkosti zdrojů vulkanické činnosti i krátkodobé koncentrace převyšující hodnotu 1200 ng.m⁻³ (Alloway a Ayres, 1997).

Hydrosféra obdobně jako ostatní složky životního prostředí přirozeně obsahuje Pb a jeho sloučeniny v povrchových i podzemních vodách, obvykle ale jen ve velmi nízkých koncentracích. Voda ve formě dešťových srážek obsahuje v průměru 20 µg.l⁻¹ Pb, sladkovodní vody obsahují v průměru 5 µg.l⁻¹ Pb a voda mořská, obsahuje v průměru 1 µg.l⁻¹ Pb. Vysoké koncentrace Pb ve vodném prostředí jsou výjimečné a často důsledkem lidské činnosti; příkladem mohou být drenážní systémy odvádějící odpadní vody z důlní činnosti (Alloway a Ayres, 1997).

2.2.2 Antropogenní zdroje Pb

Antropogenní Pb se do prostředí dostává z činností jako je dolování a mletí olovnatých rud, tavení a rafinace primárního a sekundárního Pb, výroba akumulátorů, chemikálií a ostatních produktů obsahujících Pb, produkce jiných kovů a výroba jejich slitin (výroba železa a oceli, pájkové slitiny, mosazi apd.), výroba cementu, spalování fosilních paliv a spalování odpadů obsahujících stopové množství Pb. Atmosférická depozice Pb z těchto činností představuje

významný zdroj Pb uvolňovaného do životního prostředí. Dalším zdrojem Pb jsou výluhy ze skládek a tekutý odpad ze zpracovatelských komplexů vyrábějící např.: elektrické akumulátory, obsahující zbytkové Pb.

Mezi nejstarší antropogenní zdroje Pb patří hutní a těžební průmysl; Pb se často vyskytuje v rudách spolu se stříbrem (Ag) a již v době bronzové (před 5. tis. lety) byly použity technologie oddělující Ag z olovnaté rudy oxidačním tavením. Obliba kovového Pb pro jeho vlastnosti (snadná tvarovatelnost a kování) znamenala vysokou poptávku a s ní i rostoucí množství dolované olovnaté rudy; světová produkce Pb v době bronzové byla odhadována na 200 tun za rok, v průběhu 20. stol. již ale přesáhla produkce Pb hodnotu milionu tun za rok (Komárek a kol., 2008).

Od 40. let 20. stol. se dalším zdrojem Pb stává tetraethylolovo ($(C_2H_5)_4Pb$ (TEL) přidávané jako antidetonační přísada do benzínu; TEL bylo ve spalovacím procesu motorových vozidel transformováno na těkavé oxidy Pb, které byly převedeny 1,2 – dibromethanem ($(CH_2Br)_2$ na těkavý bromid olovnatý $PbBr_2$, který unikal se spalinami (i se zbytky TEL, který nezreagoval) do ovzduší. $(CH_2Br)_2$ bylo do směsi benzínu přidáváno, aby se předešlo usazování těkavých oxidů Pb ve spalovacích motorech, používán byl rovněž 1,2 – dichlorethan (CH_2Cl_2).

Majoritním znečišťovatelem ovzduší se olovnatý benzín stal v 60. a 70. letech 20. stol. V důsledku zdravotních problémů spojených s vdechováním aerosolů s vysokým obsahem Pb bylo množství přidávaných aditiv Pb do benzínu snižováno (Needleman, 1999). Celosvětový pokles nastal v 80. letech; v České republice byl prodej olovnatého benzínu zakázán v roce 2001.

2.3 Formy Pb v prostředí

Nejčastější formou Pb v prostředí je galenit (PbS), olovená ruda obsahující v průměru 87 % Pb. V redukčním prostředí v přítomnosti síry je galenit nejstabilnější pevnou formou Pb (Hettiarachchi a Pierzynski, 2004). V oxidačních podmínkách je galenit transformován do dalších významných minerálů a forem, kterými jsou zejména anglesit ($PbSO_4$), cerusit ($PbCO_3$), pyromorfit ($Pb_5(PO_4)_3X$; $X = Cl^-, F^-, OH^-$) a méně oxid diolovnatý-olovičitý (Pb_3O_4). V draselných živcích, slídkách a dále i v menší míře v plagioklasech a apatitu může iont Pb^{2+} s atomovým poloměrem 119 pm nahradit ionty K^+ (138 pm) a Ca^{2+} (100 pm); vyvřelé horniny mohou poté obsahovat množství Pb v intervalu od 1 do 19 $mg \cdot kg^{-1}$. V sedimentárních horninách, v pískovci a vápenci se koncentrace Pb pohybuje v intervalu 5 - 10 $mg \cdot kg^{-1}$;

nejvyšší množství Pb je vzhledem k jeho afinitě k organické hmotě vázáno v jílových břídlících (až 23 mg.kg⁻¹) (Mielke, 1979).

Pyromorfit je velmi stabilní formou Pb v širokém rozmezí podmínek prostředí. Je to minerál vznikající i při kontaminaci půdy olovem. V přítomnosti hydroxyapatitu (Ca₅(PO₄)₃OH) je rozpuštěné Pb imobilizováno z půdního roztoku do struktury vznikajícího pyromorfitu (Ma a kol., 1993).

Olovo tvoří komplexní molekuly i s organickou hmotou, zejména s organickými makromolekulami v humusovém horizontu půdy. Dvojmocné Pb, majoritní forma ve vodném prostředí může tvořit organometalické formy, zejména dimethylolovo (Pb(CH₃)₂), trimethylolovo (Pb(CH₃)₃) a těkavé tetramethylolovo (Pb(CH₃)₄). Methylace Pb poskytuje produkty nestálé a rychle degradující, přesto byly nalezeny stopy alkylových sloučenin Pb v tkáni ryb (Chau a kol., 1985). Obecně také platí, že organické sloučeniny Pb jsou toxičtější než sloučeniny anorganické.

2.4 Mobilita a rozpustnost Pb

Olovo činností člověka při těžbě rudy a tavicích procesech emituje do prostředí ve formě oxidů, síranů a kovového Pb. Tyto formy jsou ale velmi málo rozpustné ve vodném prostředí. Popílek a aerosolové částice často naproti tomu obsahují Pb ve formě halogenovaných sloučenin, chloridů a bromidů vznikajících při spalování PVC, organického materiálu, soli atd. ve spalovnách odpadů a v benzínových motorech při spalování uhlovodíků v palivu obohaceném o olovnaté sloučeniny. Ve vodném prostředí, atmosféře nebo půdě následně dochází k transformaci těchto forem, obecně na formy méně rozpustné. Halogenované sloučeniny Pb se transformují na méně rozpustné sírany, uhličitany nebo fosforečnany.

Množství rozpuštěného Pb v prostředí je závislé na pH. Ve vodném prostředí o pH ≤ 7 jsou majoritními specii Pb²⁺ a PbCl⁺, zatímco při pH ≥ 7 dominují formy PbCO₃ a komplexy Pb s hydroxidy. Obecně platí, že s rostoucí alkalinitou klesá mobilita sloučenin Pb, tj. s rostoucí aciditou může významně vzrůst koncentrace rozpuštěného Pb v prostředí (Hem, 1992).

Mobilita rozpuštěného Pb v kyselém prostředí je nicméně omezena adsorpcí Pb na jílové částice, organickou hmotu a oxidy a hydroxidy železa a manganu, a tvorbou sekundárních minerálů s nízkou rozpustností: anglesitu, cerusitu a pyromorfitu (Harter, 1983).

3 SEKVENČNÍ EXTRAČNÍ ANALÝZA

3.1 Speciační analýza

Speciace označuje 1) postup, jehož cílem je rozložení a stanovení jednotlivých forem prvku ve studovaném vzorku. Rovněž definuje 2) formu prvku, tedy jeho fyzikálně-chemický stav, ve kterém se v prostředí vyskytuje. Florence (1982) speciaci definoval jako 3) stanovení koncentrací jednotlivých fyz.-chem. forem prvku, jejichž součet tvoří celkovou koncentraci prvku ve vzorku.

Koplík a kol. (1997) souhrnně vymezil spojení speciační analýza jako diferenciaci jednotlivých fyz. - chem. forem prvku; jejich izolaci, detekci, kvantifikaci a charakterizaci. Obecněji může jít také o určení fázové, nadmolekulární a molekulární distribuce prvku.

Odlišně a komplexněji definoval chemickou speciaci Ure (1991): 1) jako aktivní proces identifikace a kvantifikace různých definovaných specií, forem nebo fází, ve kterých se může prvek v materiálu nacházet nebo jako 2) popis množství a druhů specií, forem nebo fází přítomných v materiálu; Ure (1991) navrhnul rozdělení speciace do tří skupin:

- a) Klasická speciace popisuje specifické chemické sloučeniny nebo oxidační stavy prvků, např.: cerusit (PbCO_3) vs. pyromorfit [$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$], Pb^{II} vs. Pb^{IV} .
- b) Funkční speciace popisuje úlohu nebo chování prvku, je charakterizována pojmy a termíny, např.: specie biodostupná rostlinami nebo specie mobilní apd.
- c) Operační nebo pracovní speciace popisuje situaci, ve které extrakční činidlo použité k výluhu vzorku definuje specie, např. specie rozpustné v kyselině octové, specie mírně redukovatelné apd.

Sekvenční extrakce je příklad operační speciace. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) později upravil definici termínu speciace (speciační analýzy) jako procesu k identifikaci specií, což odpovídá spíše klasickému pojetí termínu speciace. Je tedy vhodnější popisovat sekvenční extrakci jako metodu frakcionace stopových prvků (Bacon a Davidson, 2008).

3.2 Sekvenční extrakce

Sekvenční extrakční analýza (SEA) je využívána k ohodnocení operativně definovaných frakcí kovů, které jsou odvozeny od chemických specií prvků, které se mohou ve vzorku vyskytovat a které jsou odvozeny od frakcí kovů, které mají spojitost s potencionálně mobilními a biodostupnými fázemi vzorku (Hlavay a kol., 2004). Při sekvenční extrakci je

využito řady činidel aplikovaných ve sledu k vyloužení nebo rozpuštění daného prvku ve vzorku. Metoda SEA tedy slouží k frakcionaci specií stopových prvků. Podstata metod SEA spočívá v rostoucí síle jednotlivých extrakčních kroků, od počátečních mírných podmínek s využitím slabých extrakčních činidel (třepání vodou nebo roztokem soli) až po využití silných extrakčních činidel v posledním kroku (loužení minerálními kyselinami za zvýšené teploty), tj. v postupné aplikaci selektivních extrakčních činidel ve směru jejich rostoucí extrakční síly (Bacon a Davidson, 2008). Množství uvolněných stopových prvků v jednotlivých loužících krocích poskytuje informaci o potenciálním riziku; o původu, biodostupnosti, mobilitě a transportu prvků v životním prostředí.

Metoda SEA byla původně vyvinuta ke studiu potencionálně toxických prvků v sedimentu (Tessier a kol., 1979), od 90. let 20. stol. byla použita k analýze širokého spektra environmentálních substrátů: zemědělských půd, půd obohacených o odpadní kal, městských půd, lesních půd, kompostů, popílku ze spaloven, polétavých částic, důlních odpadů, vrstvy rhizosféry v půdě apd. (Bacon a Davidson, 2008).

Existuje velké množství metod a protokolů SEA, všechny ale vycházejí z metodiky navržené v roce 1979 Tessierem a kol. (1979). Sekvenční extrakce byla dle Tessiera rozdělena do pěti frakcí (frakce iontově výměnná, frakce vázaná na uhličitany, frakce vázaná na oxidy železa a manganu, frakce vázaná na organickou hmotu a sulfidy a frakce reziduální) loužených v pěti krocích (viz. tab. 2). Jednotlivé výluhy mohou, ale zároveň nemusí vázat různé formy prvků, obdobně v půdě se tyto frakce nemusí vyskytovat a přesto se specíe hledaného prvku bude uvolňovat do roztoku činidla. Je vhodné prezentovat výsledky jako množství stopových prvků získaných specifickým výluhem než jako množství vázané na konkrétní operativně definovanou minerální frakci.

Sekvenční extrakci nejčastěji tvoří 4 loužící kroky. Přesto existuje řada metod SEA obsahující odlišný počet kroků. Ure a kol. (1993) sloučil frakci vázanou na uhličitany a frakci iontově výměnnou do jedné a louží je společným činidlem. Hall a kol. (1996) aplikoval metodu SEA, která obsahovala šest kroků; frakci vázanou na oxidy Fe a Mn členila na amorfnní oxohydroxidy Fe a Mn a krystalické oxidy Fe a Mn. Existují i metody s celkovým počtem devíti loužících kroků (Miller a kol., 1986).

3.2.1 SEA BCR

Originální (původní) metoda SEA BCR (Community Bureau of Reference - Referenční úřad Společenství, Belgie) byla navržena, aby sjednotila metodiku měření množství

extrahovatelných stopových prvků v půdách a sedimentech. Projekt byl zahájen v roce 1987 pod vedením Evropské komise v rámci programu Standards, Measurements and Testing Programme, dříve pod označením BCR (Quevauviller a kol., 1994). Tato metoda SEA je do značné míry podobná proceduře navržené Tessierem a kol. (1979), hlavní rozdíl spočívá ve sloučení frakcí iontově výměnné a vázané na uhličitany do frakce I, označované v postupu SEA BCR frakce vyměnitelná a vodou a kyselinou rozpustná, (tab. 2). Formálně je metoda SEA BCR tříkroková, loužení reziduální frakce po extrakci frakce oxidovatelné je pouze doporučeným krokem (Zimmerman a Weindorf, 2010).

Tab. 2: Experimentální protokoly SEA dle původní práce Tessiera a kol., (1979) a dle standardizované (modifikované) metodiky BCR (Rauret a kol., 1999).

Tessier			
Krok	Extrakční činidlo	Popis frakce	
1	1 mol l ⁻¹ MgCl ₂ , pH 7	vyměnitelná frakce	
2	1 mol l ⁻¹ CH ₃ COONa, pH 5 upraveno pomocí CH ₃ COOH	frakce vázaná na karbonáty	
3	0,04 mol l ⁻¹ NH ₂ OH·HCl ve 25% CH ₃ COOH (při 96 °C)	frakce vázaná na oxidy Fe a Mn	
4	HNO ₃ /H ₂ O ₂ (při 85 °C), poté CH ₃ COONH ₄ ve 20% HNO ₃	frakce vázaná na organickou hmotu a sulfidy	
5	HClO ₄ /HF (celkový rozklad)	reziduální frakce	
BCR			
Krok	Extrakční činidlo	Popis frakce	Cílové fáze
1	0,11 mol l ⁻¹ CH ₃ COOH	vyměnitelná frakce a frakce vodou rozpustná a kyselinou rozpustná	rozpustné a vyměnitelné kationty, kationty vázané na karbonáty
2	0,5 mol l ⁻¹ NH ₂ OH·HCl při pH 1.5	redukovatelná frakce	oxidy a hydroxidy Fe a Mn
3	H ₂ O ₂ (85 °C), poté 1 mol l ⁻¹ H ₃ COONH ₄	oxidovatelná frakce	organická hmota a sulfidy
(4) ^a	lučavka královská	reziduální frakce	

^a pozn.: ačkoli není výluh pomocí lučavky královské (odpovídající pseudo-celkovému rozkladu vzorku) samostatným krokem SEA, doporučuje se provést tento rozklad na vylouženém zbytku reziduální frakce a zároveň pomocí lučavky provést celkový rozklad vzorku a výsledné hodnoty porovnat.

V metodě SEA BCR je navážen 1 g vzorku, jsou k němu přidána příslušná činidla a vzorek je třepán. Po extrakci každé frakce je vzorek odstředěn na centrifuze za jednotných podmínek (20 min a 5000 rpm) a supernatant je odebrán a uschován pro následující analytické stanovení (Rauret a kol., 1999).

V současnosti používaná **modifikovaná** (optimalizovaná) metoda SEA BCR vznikla upravením původní metody; koncentrace činidla používaného pro extrakci frakce II ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) byla navýšena z původních $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ na $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Také bylo doporučeno přidávat k loužení této frakce fixní objem koncentrované HNO_3 k udržení pH 1,5 během extrakce (Rauret a kol., 1999).

3.3 Loužicí kroky metody SEA dle původní práce Tessiera

3.3.1 Výluh neutrální solí (Iontově výměnná frakce)

Výluh neutrální solí umožňuje ze vzorku vyloužit specie kovů, které jsou slabě adsorbované na půdním sorpčním komplexu a poutané relativně slabými elektrostatickými interakcemi a specie kovů, které mohou být uvolněny iontově výměnnými procesy (Rauret, 1998).

Kovy přítomné v této frakci lze uvolnit a do roztoku vyloužit změnami v iontovém složení nebo ovlivněním adsorpčních a readsorpčních reakcí (Filgueiras a kol., 2002).

Vhodnými činidly používanými ve výluhu neutrální solí jsou roztoky solí; vodné roztoky elektrolytů, soli silných a slabých kyselin a zásad o neutrálním pH. Mezi nejčastěji používaná činidla patří MgCl_2 , CaCl_2 , NaNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 , NH_4OAc atd. Se svými vyměnitelnými kationty schopnými vázat se na záporně nabitá místa povrchů pevných částic umožňují tyto solné roztoky s využitím elektrostatických sil extrakci slabě sorbovaných specií kovů (Filgueiras a kol., 2002).

Účinnost extrakce závisí dále na vlastnostech kationtů užitých extrakčních činidel, které nahrazují ionty stopových prvků slabě elektrostaticky vázané na organické nebo anorganické částice vzorku. Roste v pořadí: $\text{H}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+$, NH_4^+ (Pickering, 1986).

Nejužívanějším činidlem v metodách SEA je jednomolární roztok MgCl_2 , slučující vysokou iontově výměnnou kapacitu Mg^{2+} s nízkou komplexotvornou schopností Cl^- . Výhodou tohoto činidla je i vysoká selektivita, nerozkládá organickou hmotu, sulfidy kovů ani silikátovou matici environmentálních vzorků (Gleyzes a kol., 2002). Pozorováno bylo jen slabé rozpouštění uhličitanové frakce (3 % z celkového množství) při nedodržení (přetáhnutí) loužicí doby (Tessier a kol., 1979).

Octan amonný (NH_4OAc) je dalším velmi často využívaným činidlem. Komplexotvorná schopnost octanu zamezuje readsorpci a předchází vysrážení uvolněných iontů kovů v roztoku. Komplexy kovů s octanem vykazují vyšší stabilitu než komplexy kovů s chlorem, což dále podporuje iontovou výměnu (Gleyzes a kol., 2002).

3.3.2 Výluh slabě kyselým pufrům (Frakce vázaná na uhličitany)

Výluh slabě kyselým pufrům umožňuje vyloužit ze vzorku specíe kovů citlivé na změnu pH; výluh může obsahovat specíe kovů původně vázané v uhličitanech, ale zároveň také specíe, které byly specificky sorbované na povrchu organické hmoty, jílu a Fe a Mn oxohydroxidů (Pickering, 1986). Pokles pH výluhu z neutrálního na pH 5 umožňuje vyextrahovat ze vzorku zbývající množství sorbovaných specií kovů, které nebylo možné vyextrahovat do výluhu neutrální soli.

Nejčastěji používaným činidlem pro extrakci kovů tímto výluhem je roztok octanu sodného upravený kyselinou octovou na pH 5 ($\text{NaOAc} + \text{HOAc}$, 1 mol.l^{-1}). Tento roztok umožňuje rozpustit uhličitany (např.: dolomit) a další minerální fáze, aniž by došlo k významné extrakci minerálních fází, loužitelných výluhy v následujících krocích (Filgueiras a kol., 2002).

Podmínky pro extrakci tímto výluhem stanovené Tessierem a kol. (1979), vyhovují ale pouze environmentálním vzorkům s nízkým obsahem uhličitánů. Např.: v půdách s vysokým obsahem CaCO_3 (16 %) nebylo úspěšně vylouženo celkové množství CaCO_3 .

Výluh slabě kyselým pufrům loužený roztokem $1 \text{M NaOAc} + \text{HOAc}$ obsahuje také značné množství manganu. Dle Tessiera a kol. (1979) je Mn vyextrahovaný tímto výluhem redukovaný, nemůže proto pocházet z částečně atakované minerální frakce Fe a Mn oxidů loužitelných až ve výluhu redukčním činidlem. Mn^{2+} může substituovat Mg^{2+} a Ca^{2+} v uhličitánových minerálech, v dolomitu a kalcitu. Je pravděpodobné, že vyšší podíl Mn ve výluhu je důsledkem rozpouštění substituovaných minerálů, jako jsou např.: FeCO_3 a MnCO_3 (Xiao-Quan a Bin, 1993).

3.3.3 Výluh redukčním činidlem (Frakce vázaná na oxidy železa a manganu)

Výluh redukčním činidlem za anoxických podmínek umožňuje částečné rozpouštění zejména oxidů Fe a Mn, což má za důsledek uvolnění adsorbovaných specií kovů z těchto oxidů (Filgueiras a kol., 2002). Oxidy Fe a Mn jsou důležitou součástí půd i sedimentů, pomocí mechanismů jako je adsorpce a koprecipitace zachytávají specíe řady kovů z prostředí (Pickering, 1986).

Při redukčních podmínkách výluhu se nejrychleji redukují oxidy Mn, následně nekystalické oxidy Fe a jen částečně jsou redukovány kystalické oxidy Fe. Operativně jsou tyto frakce v metodě SEA dle Millera a kol. (1986) definované jako frakce snadno redukovatelná (oxidy Mn), frakce mírně redukovatelná (nekystalické oxidy Fe) a frakce slabě redukovatelná (kystalické oxidy Fe).

Nejúčinnější loužidla pro extrakci Fe a Mn oxidů obsahují redukční činidlo a zároveň ligand, který disponuje schopností udržet uvolněné ionty v rozpustné formě; účinnost takového činidla je dána jeho redukčním potenciálem a schopností atakovat krystalické formy oxidů a hydroxidů Fe a Mn, tj. frakci, která je nejobtížněji redukovatelná (Pickering, 1986).

Hydroxylamin hydrochlorid ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) v kyselině dusičné (HNO_3) je nejčastěji užívané extrakční činidlo pro výluh redukčním činidlem. K úspěšnému rozpuštění oxyhydroxidů Fe a Mn je nutné vhodně upravit podmínky extrakce: pH, koncentraci, dobu loužení a teplotu. $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ v kombinaci s HNO_3 umožňuje dobře rozpustit zejména oxidy Mn a nekystalické oxidy Fe, nevýhodou je nežádoucí částečná extrakce specií kovů, které se uvolňují až do výluhu oxidačním činidlem, který následuje až po výluhu činidlem redukčním. Při interpretaci dat následně může dojít k nadhodnocení podílu vyloužených specií kovů ve výluhu redukčním činidlem (Filgueiras a kol., 2002).

Kombinace $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ spolu s kyselinou octovou (HOAc) umožňuje účinnější loužení specií kovů vázaných na krystalické a amorfny oxidy Fe aniž by byla atakována organická hmota a silikátová matrice (Filgueiras a kol., 2002). HOAc rovněž zabraňuje readsorpci při neúplné extrakci nebo změn v pH (Gleyzes a kol., 2002).

Problematické je loužení vzorků s vysokým podílem oxidů Fe a Mn, roztok $0,04 \text{ mol.l}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ v 25% HOAc při 96 °C uvedený v metodě SEA dle Tessiera není dostatečně účinný a neumožňuje vyloužení všech specií kovů vázaných na tuto minerální fázi (Tessier a kol., 1979).

3.3.4 Výluh oxidačním činidlem (*Frakce vázaná na organickou hmotu a sulfidy*)

Oxidační podmínky výluhu umožňují degradovat organickou hmotu a rozpustit majoritní část specií kovů vázaných na sulfidy. Stopové prvky extrahovatelné pomocí výluhu oxidačním činidlem zůstávají v prostředí, v půdě a sedimentu po dlouhou dobu, uvolnit a navýšit jejich mobilitu v systému ale mohou přirozené rozkladné procesy (Filgueiras a kol., 2002).

Stopové prvky (např.: těžké kovy) mohou být vázány na organickou hmotu pomocí bioakumulačních a komplexačních pochodů. Rozkladem s užitím vhodných činidel za oxidačních podmínek dochází k uvolnění specií stopových prvků z organických materiálů do extraktu podle pravděpodobného pořadí dle klesající afinity: $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co}$ (Stone a Marsalek, 1996).

Peroxid vodíku (H_2O_2) patří mezi nejběžněji užívaná činidla ve výluhu oxidačním činidlem. Při teplotě 85°C a po dobu několika hodin je H_2O_2 používáno k rozpuštění organické hmoty a sulfidů a k vyloužení stopových prvků na ně vázaných. Činidla používaná v tomto výluhu jen nepatrně rozrušují aluminosilikáty. Nevyhovujícím se H_2O_2 stává při vysokých koncentracích organické hmoty, kterou již nedokáže dostatečně rozpustit. Majoritním nedostatkem tohoto činidla je ale readsorpce kovů v následujícím výluhu silnou minerální kyselinou, proto se po aplikaci H_2O_2 do systému přidává NH_4OAc (v proceduře SEA BCR se aplikuje 1 mol.l^{-1} NH_4OAc) (Filgueiras a kol., 2002).

Protože H_2O_2 má vyjma oxidačních schopností i vlastnosti redukční, je nutné dodržovat podmínky výluhu oxidačním činidlem; v kyselém médiu (např.: v HNO_3) se H_2O_2 chová jako oxidační činidlo a při $\text{pH} < 5$ redukuje MnO_2 . V metodě SEA dle Tessira (tab. 2) není proto žádoucí aplikovat H_2O_2 spolu s HNO_3 dříve než při výluhu oxidačním činidlem (Gleyzes a kol., 2002).

Mezi činidla vhodná pro extrakci oxidovatelné frakce patří chlornan sodný (NaOCl) při pH 9,5; pyrofosforečnan sodný ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) při pH 9,5 a dále např.: hydroxid sodný (NaOH).

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ je selektivní činidlo vhodné pro loužení stopových prvků vázaných na snadno rozpustné organické frakce, tj. pro specie kovů vázaných na fulvové a huminové kyseliny. Podobně jako H_2O_2 částečně atakuje amorfní oxidy Fe a Mn; výluh redukčním činidlem v předchozím kroku metody SEA musí předcházet, aby bylo možné $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ aplikovat jako oxidační činidlo (Filgueiras a kol., 2002).

NaOH se využívá při extrakci kalů s vysokým podílem organické hmoty, kterou velmi dobře rozkládá. Rozpuštěny jsou ale z velké části i jíla a aluminosilikáty (Gleyzes a kol., 2002).

3.3.5 Výluh silnou minerální kyselinou (Reziduální frakce)

Primární i sekundární minerály obsahují stopové prvky v krystalové mřížce a není možné je vyextrahovat pomocí předchozích výluhů. Dokonale rozložit lze tyto minerální fáze za pomoci silných kyselin nebo jejich kombinací (HClO_4 , HNO_3 , HF , HCl) (Gleyzes a kol., 2002). V metodě SEA BCR (tab. 2) je doporučeno provést po výluhu vzorku oxidačním činidlem extrakci lučavkou královskou a paralelně provést celkový rozklad vzorku, aby bylo možné vyextrahované množství stopových prvků porovnat. Lučavka královská často neumožňuje dokonalé rozložení všech minerálních fází vzorku, celkový rozklad tedy

poskytuje informaci o množství hledaného stopového prvku, které i po výluhu lučavkou královskou zůstalo vázáno v matici vzorku.

3.4 Nedostatky a omezení SEA

Mezi hlavní omezení procedur SEA patří nedostatečná selektivita extrakčních činidel, readsorpce a redistribuce loužených specií stopových prvků. Riziko představuje i nevhodná příprava vzorku. Interpretace výsledků extrakce představuje další oblast, ve které se lze dopustit chyby.

- a) Extrakční činidla používaná v procedurách SEA jsou navržena tak, aby v ideálním případě rozpustila nebo vyloužila pouze konkrétní minerální fázi a do roztoku činidla uvolnila specie kovů na ní vázané a v ní obsažené (Bacon a Davidson, 2008). Často ale dochází k nedokonalé extrakci cílené fáze a zároveň k ataku a částečnému rozpuštění fáze následující (např.: NaOH použitý při výluhu oxidačním činidlem atakuje jílu a aluminosilikáty, viz. kap. 3.3.4). Obrovské množství procedur lišících se podmínkami loužení a extrakčními činidly je z části důsledkem právě nedostatečné selektivity extrakčních činidel (z části i důsledkem rozmanitosti analyzovaných substrátů). Příklady procedur SEA s vysokým počtem loužících kroků uvedené v kap. 3.2 byly navrženy pro lepší diferenciaci minerálních fází vzorku a vhodnější zacílení vyššího počtu selektivních činidel na jednotlivé fáze.
- b) K readsorpci a redistribuci specií kovů může dojít při neúplném rozpuštění určitých fází vzorku (Gleyzes a kol., 2002). Na základě výsledků procedury SEA dle Tessiera a kol. (1979) aplikované na syntetické modely obohacených o specifické stopové prvky Kheboian a Bauer (1987) prokázali, že Pb původně sorbované na kalcit bylo readsorbováno v každém kroku procedury SEA; největší podíl Pb tak dle výsledků procedury SEA připadl na reziduální frakci, která teprve umožnila celkový rozklad vzorku, tedy i rozpuštění částic, na které se Pb v průběhu procedury SEA readsorbovalo. Redistribuce Pb byla prokázána na syntetických půdních modelech při použití procedury SEA dle Tessiera a kol. (1979) a procedury SEA BCR; Pb bylo v průběhu loužení readsorbováno na oxidy Mn a huminové kyseliny (Filguieras a kol., 2002). Prokázána byla i readsorbce Pb na částice půdy a sedimentu s využitím radioaktivního izotopu ^{212}Pb (Gilmore a kol., 2001).
- c) Riziko pro interpretaci výsledků získaných použitím procedury SEA představuje i příprava vzorku. Během úprav vzorku před loužením by nemělo dojít ke změně

jednotlivých forem stopových prvků. Sušení patří mezi nejvýznamnější metody sloužící k uchování a konzervaci environmentálních vzorků, a ačkoli umožňuje stabilizaci materiálu, může rovněž změnit formu stopových prvků a jejich distribuci mezi další minerální fáze vzorku (Gleyzes a kol., 2002). Sušení může urychlit krystalizaci amorfních oxidů Fe a Mn a zároveň urychlit oxidaci Fe, Mn a S, způsobující nárůst kovových specií vázajících se na oxohydroxidy Fe a Mn; ve výsledku je tato minerální fáze (uvolňující se do výluhu redukčním činidlem, viz. kap. 3.3.3) obohacena o specie kovů mající svůj původ v minerálních fázích uvolňujících se do výluhu neutrální soli nebo do výluhu slabě kyselým pufrem. Množství stopových prvků bude v těchto výluzích naopak podhodnocené (Bordas a Bourg, 1998).

- d) Nesrovnalostí a chyb je možné se dopustit i při interpretaci výsledků SEA. Vyextrahované množství hledaného stopového prvku nelze vztáhnout na jednotlivé operativně definované frakce; nelze tvrdit, že např.: určité množství Pb bylo vázáno na frakci uhličitánů, protože tato minerální frakce se v analyzovaném vzorku nemusí vyskytovat a Pb získané v této frakci bylo původně vázáno např.: na fosforečnany. Při vyhodnocování výsledků SEA se proto uvádějí obsahy stopového prvku ve výluhu určitým činidlem namísto množství stopového prvku vázaného na specifickou operativně definovanou frakci, např.: do výluhu redukčním činidlem se uvolnilo určité množství Pb, a nikoli: získali jsme určité množství Pb původně vázaného na frakci oxidů Fe a Mn (Bacon a Davidson, 2008).

4 ANALÝZA IZOTOPOVÉHO SLOŽENÍ OLOVA

4.1 Izotopy a jejich význam

Určení izotopového složení, tj. zastoupení jednotlivých izotopů určitých prvků v analyzovaném vzorku, které umožňuje identifikovat zdroj a původ těchto prvků ve vzorku je široce využíváno již od počátků 20. století. Vývoj moderních analytických metod a rozvoj instrumentace zvyšující přesnost a správnost laboratorních procedur zabývajících se izotopovou analýzou rozšířil její využití do mnoha vědních oborů.

Většina prvků periodické tabulky se skládá z více než jednoho izotopu. Mnoho izotopů je radioaktivních (např. ^{90}Sr $t_{1/2} = 28,8$ let; ^{210}Pb , $t_{1/2} = 22,2$ let) a některé z nich jsou využívány k určování stáří. Stabilní izotopy mohou mít radiogenní původ (jsou produktem rozpadu z radioaktivních řad, např.: ^{87}Sr je produktem rozpadu radionuklidu ^{87}Rb) nebo mohou být v prostředí přítomny od vzniku Země a jsou neradiogenního původu (např. ^{13}C). Izotopy neradiogenního původu se s posupem času nerozkládají, v prostředí jich je stabilní množství (např. $^{13}\text{C} = 1,1 \%$ z celk. uhlíku na Zemi) a jsou široce využívány k identifikaci a určení „otisků prstů“ (vzhledem k nerovnoměrné frakcionaci hmoty v prostředí jsou i stabilní izotopy přítomny na různých místech v nestejném množství), tj. k určení rozdílu mezi izotopovým složením vzorků odlišných geografických lokalit.

4.2 Izotopy Pb

Olovo je v prostředí přítomno ve čtyřech hlavních stabilních izotopech. Jsou to radiogenní izotopy ^{206}Pb (24 %), ^{207}Pb (23 %) a ^{208}Pb (52 %), které jsou dceřinnými produkty radioaktivního rozpadu radionuklidů ^{238}U , ^{235}U a ^{232}Th a izotop ^{204}Pb (1 %), který je neradiogenního původu a jeho množství zůstává konstantní (viz. tab. 3). Radioaktivní izotopy ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22$ let), ^{212}Pb ($t_{1/2} = 10$ hod) a ^{214}Pb ($t_{1/2} = 26,8$ min) jsou využívány ve sledovacích experimentech a pro určení stáří; např.: Množství a aktivita ^{210}Pb byla měřena v hydrotermálních ložiskách v Los Azufres v Mexiku pro vytvoření chronologického záznamu jejich činnosti, horké prameny v oblasti obsahovaly množství ^{226}Ra , mateřského radionuklidu izotopu ^{210}Pb (Pickler a kol., 2012).

Izotopové složení přírodního Pb ve vzorku závisí na koncentraci uranu, thoria a původního olova (^{204}Pb) a poločasu rozpadu mateřských radionuklidů (Komárek a kol., 2007).

Dle Sangstera a kol. (2000) je poměr izotopů Pb daného rudného ložiska závislý: 1) na rychlosti rozpadu mateřských radioizotopů, 2) na původním poměru množství mateřského

radioizotopu a původního stabilního Pb ($^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$, $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$) v rezervoáru (zemské kůře), 3) na původním izotopovém složení Pb v rezervoáru a 4) na době proměny rezervoáru před oddělením Pb geologickými procesy (během formování olověných rud jsou izotopy Pb odděleny od mateřských radioizotopů U a Th a v daném izotopovém poměru dále tvoří olovem obohacené minerály).

Tab. 3: Čtyři hlavní izotopy Pb s uvedeným poločasem rozpadu mateřských radionuklidů, převzato od Komárka a kol. (2008).

Mateřský radionuklid	izotop Pb	Poločas rozkladu mateřského radionuklidu (roky)	Rozpadová konstanta mateřského radionuklidu (roky)
-	^{204}Pb	-	-
^{238}U	^{206}Pb	$4,466 \cdot 10^9$	$\lambda_{238\text{U}}: 1,552 \cdot 10^{-10}$
^{235}U	^{207}Pb	$0,704 \cdot 10^9$	$\lambda_{235\text{U}}: 9,850 \cdot 10^{-10}$
^{232}Th	^{208}Pb	$1,401 \cdot 10^{10}$	$\lambda_{232\text{Th}}: 4,948 \cdot 10^{-11}$

Olovnaté rudy nalezišť rozprostřených po celém světě se vyznačují jedinečným izotopovým složením Pb, což je důsledkem odlišné koncentrace mateřských radionuklidů v matečné hornině, v zemské kůře. Izotopové složení Pb není významně ovlivněno fyzikálně-chemickými frakcionačními procesy, na základě toho lze izotopy Pb využít nejen ke zjištění zdroje znečištění, ale i transportních procesů, kterými bylo Pb do místa odběru vzorku dopraveno (Komárek a kol., 2008).

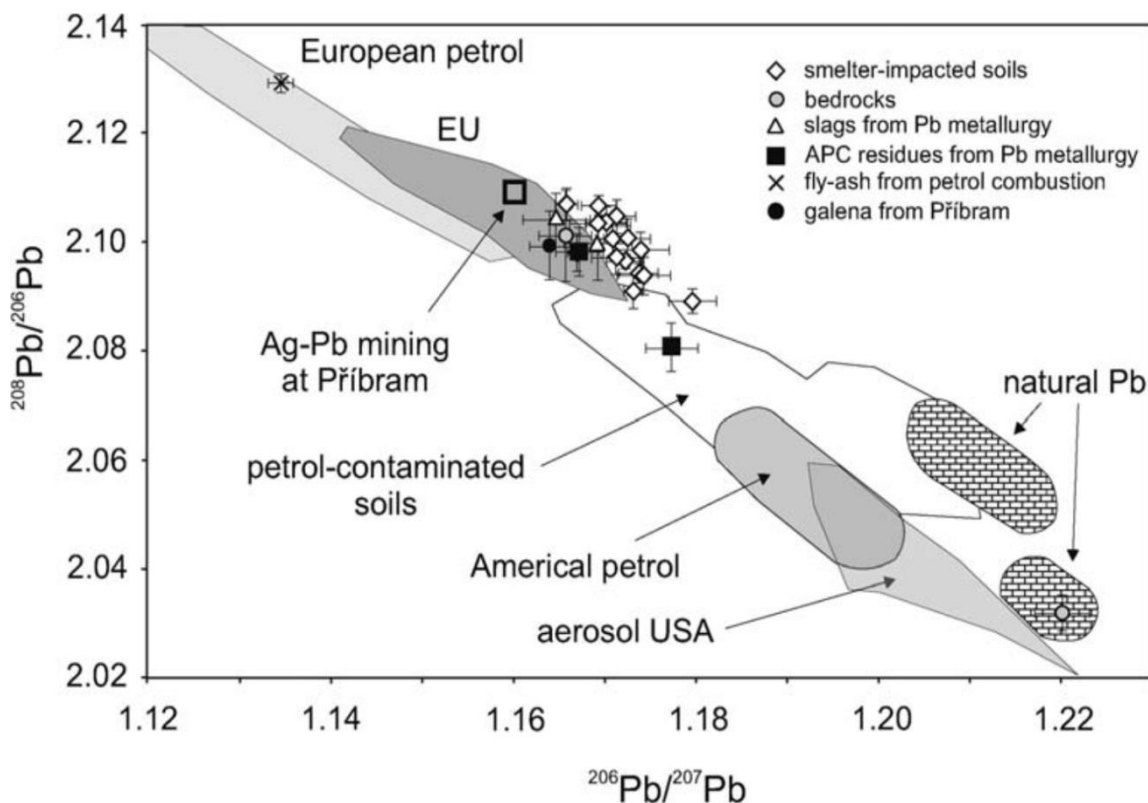
4.2.1 Izotopy Pb geochemickými stopovači znečištění

Izotopová analýza Pb je účinným nástrojem k vysledování zdrojů lokálního i globálního znečištění olovem. Klíčovým aspektem k využití izotopů Pb jako stopovačů antropogenního znečištění je odlišné izotopové složení Pb získaného z olovnaté rudy a izotopové složení radiogenního přírodního (litogenního) Pb v prostředí (v půdě, sedimentu apd.) (Teutsch a kol., 2001). Litogenní Pb vykazuje obecně vyšší hodnotu izotopového poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ než Pb antropogenního původu, které bylo vytěženo z rudného dolu, zpracováno a uvolněno do prostředí (Bird, 2011). Množství izotopu ^{207}Pb se v porovnání s ^{206}Pb mění jen nepatrně, jelikož mateřský radionuklid ^{235}U se již rozpadl (viz. tab. 3), naproti tomu ^{238}U má stále relativně vysoké zastoupení na Zemi a množství ^{206}Pb neustále roste (hodnota poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se stále zvyšuje) (Komárek a kol., 2008). Podobně je množství radiogenního ^{206}Pb , ^{207}Pb a ^{208}Pb ve vztahu ke stabilnímu ^{204}Pb vyšší v mladších rudách, naproti tomu ve starých nalezištích rudy jsou poměry nižší (Bird, 2011).

Při využívání izotopů Pb ke stopování znečištění je důležitá jednotná interpretace. Nejčastěji se uplatňují tzv. izotopové poměry ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), které je možné vyjádřit jako bodové grafy závislosti vybraných dvou poměrů Pb. Graf závislosti $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ na $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ je nejběžněji užívanou variantou (viz. obr. 1), izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ je upřednostňovaný, protože může být přesně analyticky stanoven a obecně znázorňuje největší proměnlivost mezi odlišnými zdroji Pb (Komárek a kol., 2008). Naproti tomu v geologických studiích se často k prezentaci dat využívá neradiogenního ^{204}Pb v izotopových poměrech $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

4.2.2 Izotopy Pb v prostředí

Analýzy izotopového složení Pb se využívá zejména v environmentálních vzorcích pro vystopování zdroje znečištění; v atmosférickém aerosolu, rašelině, sedimentech, půdě apd.. Význam ale má určení izotopové složení Pb i v např.: archeologii, při zkoumání lidských ostatků, forenzní analýze nebo biologických aplikacích.



Obr. 1: Příklad grafického vyjádření izotopového složení Pb pomocí závislosti izotopových poměrů $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, vyznačené jsou oblasti charakteristické pro určité zdroje antropogenního a litogenního Pb spolu s analyzovanými vzorky; převzato od Ettlera a kol. (2004).

Protože je atmosférické Pb asociováno zejména s aerosolovými částicemi $< 1 \mu\text{m}$, může být transportováno přes velké vzdálenosti, což může značně zkomplikovat interpretaci dat a identifikaci jednotlivých antropogenních zdrojů Pb (Komárek a kol., 2008). V atmosféře se může vyskytovat antropogenní Pb různého původu (spalování uhlí, průmyslová činnost, olovnatý benzín apd.) Izotopové složení Pb částic v atmosféře se mimo to velmi rychle mění se vzdáleností od zdroje znečištění, s intenzitou automobilové dopravy, s měnící se silou a směrem větru, srážkami apd. (Komárek a kol., 2008). Bollhoffer a Rosman (2001) ve své studii zabývající se izotopovým složením atmosférického Pb na severní polokouli došli k závěru, že např.: aerosoly odebrané napříč USA mezi lety 1994 - 1995 měly velmi rovnoměrné izotopové složení Pb, mezi lety 1998 – 1999 zde již ale byl patrný rozdíl mezi východem a západem země, jako vysvětlení je uváděn přenos částic Pb aerosolu z Číny, který ovlivnil izotopové složení východní části USA.

Analýza izotopového složení Pb sedimentů umožňuje poznání historických zdrojů Pb (Komárek a kol., 2008). Renberg a kol. (2002) poukázal ve své studii zabývající se izotopovým složením sedimentů Švédských jezer a měnícím se izotopovým složením Pb dle různých historických období. První stopy znečištění Pb a vyšší poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ($> 1,5$) byly pozorovány před 3500 lety; další navýšení bylo pozorováno za doby říše Římské; stopy po atmosférické depozici Pb byly pozorovány od středověku až po průmyslovou revoluci (19. stol.), při které značně narostlo Pb v prostředí a změnil se poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ($< 1,2$). Další změna nastala po 2. světové válce s užíváním olovnatého benzínu a v současnosti následoval pokles v koncentraci Pb při jeho nahrazení bezolovnatou variantou.

Půda představuje rezervoár, ve kterém Pb setrvává po dlouhé časové období. Její kontaminace antropogenním Pb zejména v blízkosti městských a průmyslových oblastí představuje závažný problém. Antropogenní Pb se koncentruje v povrchových horizontech půdy vázané zejména na organickou hmotu a oxidy a hydroxidy Fe, Mn a Al (Komárek a kol., 2008). Příspěvek litogenního Pb v půdě závisí na množství mateřských radioizotopů, zejména na množství ^{238}U (kap. 4.2.1), obecně ale platí, že izotopové složení půdy vyjádřené izotopovými poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ nebo $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ je nejnižší v nejvíce kontaminovaných svrchních horizontech půdy a s rostoucí hloubkou roste i izotopový poměr v důsledku většího zastoupení litogenního Pb (Teutsch a kol., 2001; Hansmann a Koppel, 2000). Analýza izotopového složení Pb v půdě se využívá i pro určení rychlosti migrace znečištění Pb půdním profilem (Erel, 1998). Antropogenní Pb dle studie Teutsch a kol. (2001) v půdách v Izraeli dominuje do hloubky 4 cm svrchních horizontů půdy, od hloubky 10 cm se zvyšuje podíl

Tab. 4: Příklady izotopového složení Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) různých antropogenních zdrojů Pb; převzato od Komárka a kol., 2008.

Vzorek	Země původu	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$		Studie
		Rozsah	Průměr ± SD	
Olovnatý benzín	Velká Británie (UK)	1,059 – 1,079	1,067 ± 0,007	Monna a kol., 1997
Olovnatý benzín	Francie	1,069 – 1,094	1,084 ± 0,009	Monna a kol., 1997
Olovnatý benzín	Česká republika	neuvedeno	1,110 ± 0,016	Novák a kol., 2003
Olovnatý benzín	Izrael (Jeruzalém)	1,094 – 1,119	1,109 ± 0,007	Erel a kol., 1997
Olovnatý benzín	USA	1,040 – 1,390	1,183 ± 0,103	Sturges a Barrie, 1987
Olovnatý benzín	Kanada	0,920 – 1,190	1,105 ± 0,086	Sturges a Barrie, 1987
Olovnatý benzín	Rusko	1,134 – 1,149	1,142 ± 0,008	Mukai a kol., 2001
Uhlí	Anglie a Wales (UK)	1,172 – 1,202	1,184 ± 0,006	Farmer a kol., 1999
Uhlí	Skotsko (UK)	1,159 – 1,213	1,181 ± 0,011	Farmer a kol., 1999
Uhlí	Česká republika	neuvedeno	1,190 ± 0,006	Novák a kol., 2003
Uhlí	Polsko	neuvedeno	1,177 ± 0,001	Farmer a kol., 1999
Uhlí	USA	1,126 - 1,252	1,201 ± 0,023	Chow a Earl, 1972
Uhlí	Rusko	1,200 – 1,212	1,206 ± 0,005	Mukai a kol., 2001
Struska – Pb hut'	CZ (Příbram)	neuvedeno	1,165 ± 0,004	Ettler a kol., 2004
Popílek – Pb hut'	CZ (Příbram)	neuvedeno	1,167 ± 0,003	Ettler a kol., 2004
Aerosol – Pb hut'	Francie (Calais)	neuvedeno	1,133 ± 0,001	Véron a kol., 1999
Struska – Pb, Zn hut'	Austrálie (New S Wales)	1,139 – 1,140	1,139 ± 0,001	Gulson a kol., 2004
Ingot – Pb hut'	USA (Bunker Hill/Idaho)	1,070 – 1,140	1,095 ± 0,029	Rabinowitz; 2002, 2005
Ingot – Pb hut'	USA (Doe Run/Missouri)	1,310 – 1,340	1,330 ± 0,014	Rabinowitz; 2002, 2005
Prach - metalurgie	Čína (Šanghaj)	1,148 - 1,164	1,157 ± 0,005	Chen a kol., 2005
Popílek - spalovna	Švýcarsko (Curych)	1,150 - 1,153	1,151 ± 0,001	Hansmann a Köppel, 2000
Kouř - spalovna	Francie (Metz)	1,154 – 1,157	1,155 ± 0,002	Cloquet a kol., 2006
Popílek - spalovna	Francie	1,148 – 1,151	1,149 ± 0,001	Carignan a kol., 2005
Popel - spalovna	Francie (Sète)	1,143 – 1,155	1,149 ± 0,004	Monna a kol., 1997

přírodního Pb, které v hloubce 30 cm tvoří majoritní podíl Pb z celkového Pb přítomného v půdě.

Izotopové složení Pb lidských ostatků je využíváno v antropologii, archeologii a v současnosti i ve forenzní analýze. Pb může substituovat Ca v hydroxyapatitu zubů a kostí a může se tak v těchto tkáních snadno akumulovat a odrážet tak izotopové složení např.: zdrojů potravy s charakteristickým izotopovým složením typickým pro danou lokalitu. Archeologie a archeometrie tohoto využívá při analýze prostředí, ve kterém lidé žili (analýza kovových předmětů – mincí, nádob, zbraní, analýza pigmentů barev historických maleb a obrazů) a při vyhodnocování pohybu a migrace obyvatel. Forenzní analýza využívá odlišného izotopového složení Pb a Sr v lidském těle; zatímco izotopové složení Pb a Sr zubů odpovídá místu, kde se daná osoba narodila a kde vyrůstala (nárůst skloviny), izotopové složení Pb a Sr v kostech poskytuje informaci o lokalitě kde trávila poslední roky života (Balcaen a kol., 2010).

4.2.3 Izotopové složení Pb odlišných antropogenních zdrojů

Ačkoli každý zdroj Pb má své vlastní izotopové složení, v prostředí dochází často ke smísení Pb z odlišných antropogenních zdrojů spolu s litogenním Pb a výsledné izotopové složení odebraného vzorku odpovídá této směsi zdrojů Pb (Komárek a kol., 2008).

Antidetonační přísady (tetraethylolovo $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ a tetramethylolovo $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$) přidávané od 40. let 20. stol. do benzínu, odrážejí izotopové složení Pb použité olovnaté rudy. Dle Hansmanna a Köpella (2000) se izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ olovnatých rud po celém světě pohybují v intervalu 1,19 – 1,25; výjimkou je Pb z rudy v Broken Hill v Austrálii, charakterizované extrémně nízkým poměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,03 – 1,10). Olovnatá aditiva přidávaná do benzínu v Severní Americe mají svůj původ v rudném ložisku v Mississippi Valey v USA; olovnatá ruda zde přítomná obsahuje více radiogenního Pb a izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ má oproti ostatním rudným ložiskům vyšší hodnotu 1,31 - 1,35 (Doe a Delevaux, 1972). Americký olovnatý benzín vykazuje oproti Evropskému vyšší izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (viz. tab. 4). Monna a kol. (1997) ve své studii uvádí, že v západní Evropě bylo při výrobě olovnatých aditiv do benzínu přidáváno Pb původem z dolů z Austrálie, které mají nízký poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Z tohoto důvodu měli aerosoly v západní Evropě v minulosti tento poměr velmi nízký (1,06 - 1,09). Naopak Pb litogenního původu má vzhledem k vyšší koncentraci přítomného ^{238}U poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,18 – 1,22. Určit původ olovnatých aditiv přidávaných do benzínu je komplikovanější v případě, že byla v dané lokalitě používána aditiva původem z USA i Evropy. Olovnatá aditiva přidávaná do benzínu v Israeli mezi roky 1967 a 1979 měla svůj původ v Mississippi Valey v USA, poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vzrostl v tomto

časovém období z 1,15 na 1,21 (Shirahata a kol., 1980). Od roku 1991 se zde používala aditiva z Francie a Německa (Pb původem z Broken Hill v Austrálii), poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ klesl mezi roky 1991-1994 z 1,18 na 1,12 (Sturges a Barrie, 1989). Erel a kol. (1997) se zabývali izotopovým složením půd v Izraeli a došli k závěru, že poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ klesl po letech používání olovnatých aditiv původem z Evropy na hodnotu 1,115.

Metalurgické procesy patří k historicky nejstaršímu zdroji znečištění antropogenním Pb. Rabinowitz (2002, 2005) ve svých studiích porovnávajících izotopové složení Pb historických Amerických hutí a rafinérií Pb prokázal, že poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ odebraných půdních vzorků v okolí hutí odpovídají olovnaté rudě, která byla do komplexu tavírny v průběhu její činnosti dovážena; poměr $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vzorku půdy v blízkosti huti v Ponderay v Idahu (17,7) byl shodný s poměrem $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ odlitku z 50tých let 20. stol. z dolu Bunker Hill v Idahu (17,7). Izotopové složení Pb blízkého okolí komplexů tavíren a hutí je významně ovlivněno atmosférickou depozicí a sedimentací emitovaných olovnatých částic (Komárek a kol., 2008).

Spalování uhlí je dalším zdrojem antropogenního Pb. Významu uhlí v znečišťování prostředí Pb nabývá od počátku 20. stol., při spalování uhlí v tepelných elektrárnách. Uhelné doly se odlišují izotopovým složením Pb od ostatních antropogenních zdrojů Pb a analýzou lokálních vzorků je lze rozlišit a identifikovat (Komárek a kol., 2008). Farmer a kol. (1999) porovnával množství a izotopové složení Pb v uhlí ve Skotsku ($23,9 \text{ mg.kg}^{-1}$) oproti uhlí v Anglii a Walesu ($11,0 \text{ mg.kg}^{-1}$) a ačkoli se vzorky lišily v obsahu Pb, poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byl téměř k nerozeznání (1,181; 1,184, viz. tab. 4). Velmi podobný poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vykazuje uhlí původem z Polska, 1,177 (Farmer a kol., 1999) nebo České republiky, 1,190 (Novák a kol., 2003), rozdílných hodnot poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ naproti tomu nabývá uhlí z dolů v USA, 1,126 - 1,252 vykazující vyšší obsah litogenního Pb (viz. tab. 4).

Spalovny odpadů rovněž uvolňují antropogenní Pb do prostředí. Veškerý odpad obsahující Pb (olověné akumulátory, slitiny pro pájení, munice apd.) je spalován ve směsi; výsledné izotopové složení Pb vzorku aerosolu odebraného v blízkosti spalovny odpovídá střední hodnotě a poskytuje reprezentativní izotopové složení antropogenního „průmyslového“ Pb (Monna a kol., 1997). Poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vzorku poléťavého popílku u spalovny odpadů v Sète ve Francii se vzhledem k nerovnoměrnosti odpadu obsahujícímu Pb pohyboval v intervalu 1,143 – 1,155, viz. tab. 4 (Monna a kol., 1997).

5 STANOVENÍ IZOTOPOVÉHO SLOŽENÍ OLOVA

V současnosti je k analýze izotopového složení Pb využíváno zejména techniky hmotnostní spektrometrie (MS) s indukčně vázanou plazmou (ICP MS) nebo termální ionizací (TIMS), které slouží jako zdroj iontů. ICP MS zahrnuje několik typů odlišujících se zejména rychlostí analýzy, přesností měření a náklady na provoz: MS s kvadrupólovým analyzátozem (ICP Q MS), MS se sektorovým analyzátozem (ICP SF MS), MS s průletovým analyzátozem (TOF ICP MS) a MS využívající techniku laserové ablace (LA ICP MS) (Komárek a kol., 2008).

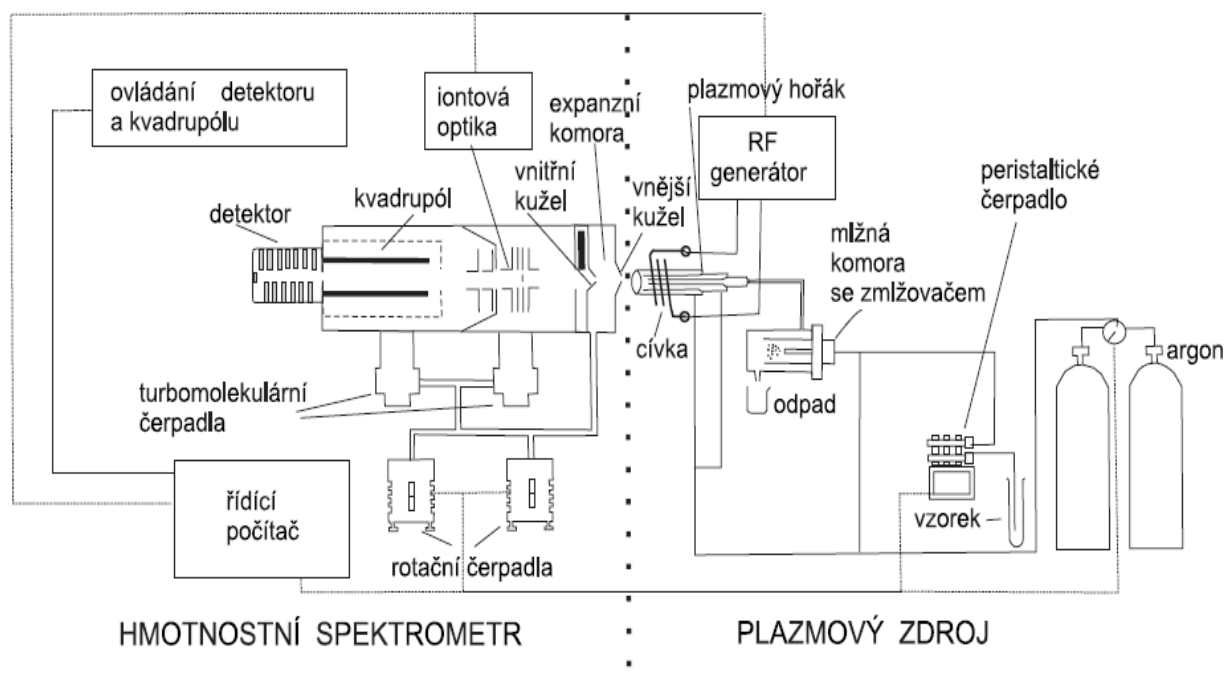
5.1 Princip ICP MS

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP MS) je ultrastopová analytická metoda kombinující indukčně vázané plazma (ICP Inductively Coupled Plasma) sloužící jako zdroj nabitých částic a hmotnostní spektrometrii (MS – Mass Spectrometry), která tyto částice detekuje. Předností této analytické techniky jsou velmi nízké detekční limity, rozsah přesahující šest řádů (s citlivostí jednotek ppt po stovky ppm), proměření většího množství prvků během jedné analýzy a možnost izotopové analýzy.

Principem metody je přeměna roztoku analyzovaného vzorku na aerosol (za pomoci nosného plynu (Ar) a zmlžovače v mlžné komoře), který je veden do plazmového zdroje, ve kterém je za pomoci střídavého vysokofrekvenčního magnetického pole udržováno argonové plazma. Oscilacemi v elektromagnetickém poli v prostředí Ar dochází ke kolizím jednotlivých částic, elektronů a iontů, které tvoří vlastní plazma; dochází k odpaření rozpouštědla a následné atomizaci a ionizaci aerosolu vzorku. Z plazmového hořáku, pracujícího za atmosférického tlaku atomy analytu vstupují skrze vnější a vnitřní kužel (obr. 2), do prostředí vakua vytvořeného vakuovými pumpami. Iontová optika usměrňuje iontový paprsek do iontového filtru (nejčastěji kvadrupólového analyzátoru iontů), zde jsou při vhodné volbě velikosti stejnosměrného a střídavého napětí ionty analytu separovány a projdou jen ionty se specifickým poměrem hmotnosti a náboje (m/z). Ionty s odlišným poměrem m/z jsou z prostoru iontového filtru odčerpány nebo při kontaktu s elektrodami filtru ztratí svoji energii. Ionty dopadající na detektor vybudí signál, který je zesílen a elektronicky zpracován. Pomocí vhodného programu je vyhodnocena intenzita signálu a vypočítána koncentrace analytu v daném vzorku (Mestek, 2010).

5.2 Hlavní konstrukční prvky ICP MS

Instrumentace se skládá z plazmového zdroje a expanzní komory (spojovací části); hmotnostní spektrometr sestává z iontové optiky, iontového filtru (kvadrupólu) a iontového detektoru. Schéma ICP MS je znázorněno na obr. 2. Aby byl umožněn pohyb vznikajících iontů z plazmy do analyzátoru a zároveň, aby částice vzduchu nerušily vlastní stanovení, jsou všechny části instrumentace včetně expanzní komory výkonnými čerpadly zbavovány vzduchu.



Obr. 2: Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem; převzato od Mihaljeviče a kol. (2004).

Plazmový zdroj je tvořen radiofrekvenčním (RF) generátorem a indukční cívkou, plazmovým hořákem (plazmovou hlavicí), mlžnou komorou a zmlžovačem.

Zmlžovač (nebulizér) spolu s mlžnou komorou převádí kapalný analyt na aerosolové částice. Vznik aerosolu je způsoben kinetickou energií pracovního plynu (Ar), jehož rychlost při vytékání z trysky je mnohem vyšší, než rychlost kapalného roztoku. Výběr vhodného zmlžovače je závislý na charakteru aerosolu, vlastnostech roztoku nebo spotřebě vzorku; nejčastěji používaným je koncentrický skleněný zmlžovač. Meinhardův pneumatický koncentrický zmlžovač s cyklonovou mlžnou komorou lze použít pro koncentrovanější roztoky, protože z přiváděného roztoku analytu do plazmy propustí pouze 0,1 – 1 % a nehrozí tedy nebezpečí vyhasnutí plazmatu. Mlžná komora slouží k získání aerosolu o průměru částic $< 10 \mu\text{m}$, tj. zbavuje aerosol velkých částic.

Plazmový hořák je tvořen třemi koncentrickými křemennými trubicemi, kterými protéká různými rychlostmi Ar. Zde vzniká za pomoci radiofrekvenčního generátoru a indukční cívky argonové plazma, jeho vznik je podmíněn fluktuacemi elektrického pole v prostředí indukční cívky. ICP je vhodným zdrojem iontů, za teploty až 10 000 K je schopno ionizovat většinu prvků.

Expanzní komora umožňuje propojení mezi plazmatem a spektrometrem. Od okolního prostředí je ohraničena dvěma kovovými kužely, sampleru a skimmeru (děličů tlaku). Tlakový gradient na obou stranách děliče vytváří paprsek ionizovaných částic, který dále vstupuje do spektrometru.

Iontová optika rozostřuje iontový paprsek ionizovaných částic tak, aby minul fotonovou zarážku, bráníci fotonům emitovaným z plazmatu vstup na detektor a následně ho opět zaostřuje a vhodně urychluje do iontového filtru (kvadrupólového analyzátoru iontů).

Kvadrupólového analyzátoru iontů (kvadrupólu) je jako iontového filtru využíváno ve většině přístrojů ICP MS. Sestává ze čtyř kovových tyčí (nejčastěji z molybdenu) hyperbolického nebo kruhového průřezu; proti sobě ležící tyče jsou propojeny a je na ně přiváděno stejnosměrné a střídavé napětí. Ionty analytu přiváděné do prostoru kvadrupólu jsou vystaveny střídavému elektrickému poli a začnou oscilovat. Při vhodné volbě velikosti napětí projdou kvadrupólem pouze ionty se specifickým poměrem m/z , ostatní ionty budou oscilovat do té míry, že se střetnou s některou tyčí kvadrupólu a vybijí se. Ačkoli pracuje kvadrupól sekvenčně, rychlost měření je natolik rychlá, že je možné považovat analýzu za simultánní; tj. analýza celého hmotnostního spektra vzorku proběhne během několika vteřin.

Jako detektorů používaných v ICP MS pro detekci iontů se nejčastěji využívá vícekanálových elektronásobičů. Tyto detektory umožňují zesílení elektrického signálu, který vzniká dopadem iontu analytu na měrnou plochu. Dopad pozitivně nabitého iontu způsobí vypuzení velkého počtu sekundárních elektronů, které jsou opětovně zesilovány posunem v elektrickém poli k dalším elektrodám; výsledkem tohoto procesu je měřitelný elektrický proud obdržený na výstupu z detektoru (Mestek, 2010; Mihaljevič a kol., 2004).

5.3 Omezující faktory ICP MS

Přes výčet výhod uvedených v kap. 5.1 existují pro techniku ICP MS omezení, limitující použití této metody. Patří mezi ně interference spektrální (izobarický překryv, tvorba polyatomických iontů, tvorba oxidových a hydroxidových iontů a tvorba dvojnásobně nabitých iontů) a interference nespektrální.

Izobarický překryv nastává v případě výskytu dvou izotopů různých prvků s téměř shodnou hmotností v analytu, např.: signál ^{204}Pb je rušen signálem ^{204}Hg . Rozdíly řádu $1 \cdot 10^{-3}$ m/z jsou nepostižitelné při využití kvadrupólového analyzátoru. Účinně odstranit tento typ interference lze matematickou korekcí.

Polyatomické ionty vznikají reakcí dvou nebo i více druhů atomů; jedná se o jev, při kterém v argonovém plazmatu dochází k tvorbě poměrně stabilních částic, tvořených převážně dvěma atomy a jedním kladným nábojem poskytující dohromady falešný hmotový signál (např. $^{35}\text{Cl}^{40}\text{Ar}^+$, $^{16}\text{O}^{40}\text{Ar}^+$, apd.). Největší množství těchto iontů lze nalézt do oblasti 82 m/z.

Ionty záruvzdorných oxidů a hydroxidů (nejčastěji monooxidy a monohydroxidy – MeO^+ a MeOH^+) vznikají nedokonalou atomizací vzorku a rekombinací atomů kovů se vzdušným O_2 , vzniklým disociací vody, rozpouštědla často využívaného k přípravě vzorků. Redukce oxidových a hydroxidových iontů lze dosáhnout desolvací aerosolu pomocí jeho prudkého ohřevu a následného ochlazení a přidání N_2 do proudu plazmatu; tento postup umožňuje snížit obsah oxidových iontů $< 0,1 \%$ (Mestek, 2010).

Dvojnásobně nabitě ionty (Me^{++}) vznikají u prvků, jejichž druhý ionizační potenciál leží v oblasti energetického výkonu používaného Ar plazmatu. Kvadrupólový analyzátor iontů rozlišuje ionty dle jejich m/z, dvojnásobně nabitý iont bude analyzován jako jednonásobně nabitý iont s poloviční hmotností (např. $^{140}\text{Ce}^{++}$ bude na hmotnostním spektru odpovídat ve analytu nepřítomnému $^{70}\text{Zn}^+$). Ionty Me^{++} budou vznikat zejména u prvků s druhým ionizačním potenciálem < 14 eV (Ca, Sr, Ti, Zr apd.), méně již budou ionty Me^{++} vznikat u prvků s druhým iontovým potenciálem 14 – 16 eV (Pb, Mg, V, Mn, apd.) (Mestek, 2010).

Spektrální interference lze potlačit vhodnou optimalizací přístrojových parametrů. Moderním přístupem odstranění interferencí oxidovými a polyatomickými ionty je vybavení spektrometru tzv. kolizní celou, kde kolizemi s He, CH_4 , NH_3 , CO_2 nebo O_2 dochází k rozbití interferujících částic nebo jejich převedení na ionty o odlišné hmotnosti. Dalším způsobem, jak lze předejít spektrálním interferencím je použití 1 – 5 % HNO_3 jako základního rozpouštědla, zajišťujícího stabilitu iontů (Mihaljevič a kol., 2004).

Nespektrální interference v ICP MS jsou dvojího druhu. První skupina je způsobena nevhodným množstvím tuhých látek (zejména solí) ve vzorku. Jejich vlivem dochází ke změně fyzikálních podmínek v argonovém plazmatu a k blokování a ucpávání vstupních kónusů; množství tuhých látek by nemělo přesahovat 2 g.l^{-1} (Mestek, 2010); 1 g.l^{-1} dle Mihaljeviče a kol., 2004.

Druhý typ nespektrálních interferencí je způsoben ovlivněním ionizačních rovnováh prvky matrice vzorku. Obecně platí, že signál izotopově lehkého analytu v izotopově těžké matrici je potlačen ve větší míře, než signál izotopově těžšího analytu v matrici izotopově lehké. Potlačit uvedené nespektrometrické interference lze třemi způsoby (Mihaljevič a kol., 2004):

- 1) Metodou standardního přídavku (pomocí externího standardu), zajišťující stejné podmínky při měření standardu a vzorku.
- 2) Pomocí interního standardu, izotopu, pomocí kterého systém přístroje opravuje výchyly v naměřených koncentracích analytů, které vznikají vlivem náhodné nestability přístroje. Interním standardem bývají nejčastěji izotopy ^{115}In , ^{45}Sc , ^{209}Bi nebo ^{103}Rh .
- 3) Metodou izotopového ředění, využívající dvojice izotopů nepodléhajících interferenci, přičemž jeden z nich je součástí analyzovaného vzorku. Jedná se o postup přesný, ale náročný na provedení.

6 REFERENČNÍ MATERIÁLY

Referenční materiály (RM) a certifikované referenční materiály (CRM) slouží k ověření správnosti laboratorních postupů a výsledků. Lze je označit za vzorky se známým (v případě CRM s certifikovaným) množstvím stanovovaných složek (např.: stopových prvků). RM nebo CRM vzniká odebráním vhodného materiálu ve velkém množství, následuje jeho homogenizace mletím a drcením a nakonec je proměřen ve vybraných laboratořích. Na základě statistického vyhodnocení jsou RM a CRM vystaveny informační materiály, které obsahují tabelované hodnoty koncentrací stanovovaných prvků; v případě CRM se jedná o tzv. certifikát o analýze.

Významní producenti RM a CRM jsou uvedeni v tab. 5.

V této práci byly analyzovány následující RM a CRM: CRM 483, CRM 701, SRM 2709a, SRM 2710a a SRM 2711a.

Tab. 5: Příklady producentů RM a CRM používaných při analýze geomateriálů.

Zkratka	Název instituce
BCR (IRMM)	Community Bureau of Reference (European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements, Belgium)
NIST	National Institute of Standards and Technology, USA
GSC	Geological Survey of Canada
GSJ	Geological Survey of Japan
IAEA	International Atomic Energy Agency, Vienna
NIM	National Institute for Metallurgy
NBS	National Bureau of Standards
ZGI	Zentrales Geologisches Institute, Berlin, Germany
UNS	Ústav Nerostných Surovin, Czechoslovakia

6.1 CRM BCR 483

CRM 483 je produktem BCR (Community Bureau of Reference - Referenční úřad Společenství, Belgie), dříve IRMM (Institute for Reference Materials and Measurement - Institut pro referenční materiály a měření v belgickém Geelu) a poskytuje certifikované hodnoty koncentrací Cd, Cr, Cu, Ni, Pb a Zn v půdách obohacených o odpadní kal, které lze získat výluhem ethylendiaminocitronové (EDTA) a octové kyseliny. Sekvenční extrakce dle metody SEA BCR byla provedena v doplňkové práci Raureta a kol. (2000).

Materiál pro přípravu CRM 483 byl odebrán z půdy v okolí Great Billingsovi čistírny odpadních vod v Northamptonu ve Velké Británii v roce 1991. Půda byla hnojena odpadním kalem. Bylo odebráno 300 kg materiálu mnohačetnými odběry do hloubky 10 cm. Půdní vzorek byl sušen při teplotě 30 °C po dobu 3 týdnů. Vysušený materiál byl jemně nadrcen dřevěným válcem, aby došlo k rozpadu velkých půdních agregátů a následně proset skrze 2 mm síto. Takto upraven byl materiál skladován v polyethylenových (PE) pytlích. Následovalo dokonalé promíchání a homogenizace po dobu 3 dnů na PE fólii. Kvartací bylo přibližně 150 kg původního vysušeného materiálu rozděleno na vzorky o hmotnosti přibližně 70 g, které byly umístěny do skleněných lahvíček s PE uzávěrem. Celkový počet lahvíček byl 1280, z toho 128 bylo posláno na testy stability a homogenity. CRM 483 byl přidělen certifikát v roce 1997 (Quevauviller a kol., 1997).

Indikativní hodnoty extrahovatelného množství Pb v CRM 483 dle modifikované metodiky SEA BCR (Rauret a kol., 1999), viz. tab. 2 jsou porovnávány v kap. 8.1 s hodnotami naměřenými v této práci.

6.2 CRM BCR 701

CRM 701 je produktem BCR a poskytuje certifikované hodnoty koncentrací Cd, Cr, Cu, Ni, Pb a Zn extrahovatelných z jezerního sedimentu modifikovanou metodikou SEA BCR (viz. tab. 2).

Materiál pro přípravu CRM 701 byl odebrán ze dna jezera Orta v Piemontu v Itálii. Vlhký vzorek sedimentu byl přeseť přes 2 mm síto. Přeseť materiál byl umístěn na kovové tácy a sušen při teplotě okolního vzduchu. Vysušený materiál obsahoval 3,5 % vlhkosti. Následně byl vzorek nadrcen pomocí kulového mlýnu z karbidu wolframu a přeseť přes síto o velikosti ok 90 μm . Frakce < 90 μm byla homogenizována po dobu 14ti dní v míchacím válci při rychlosti 48 rpm. Materiál byl rozdělen do skleněných lahvíček s plastovým uzávěrem; část těchto lahvíček bylo posláno na testy stability a homogenity (Rauret a kol., 2001).

Certifikované hodnoty extrahovatelného množství Pb v CRM 701 dle modifikované metodiky SEA BCR (Rauret a kol., 1999) jsou porovnávány v kap. 8.2 s hodnotami naměřenými v této práci.

6.3 SRM NIST 2709a

SRM 2710a je produktem NIST (National Institute of Standards & Technology - Národní institut standardů a technologie, USA) a obsahuje certifikované hodnoty koncentrací 19 prvků (včetně Pb) a referenční hodnoty koncentrací pro dalších 15 prvků půdy ze San Joaquin, půdy s výchozími (nenavýšenými) koncentracemi stopových prvků. Metoda SEA BCR nebyla provedena pro SRM 2709a.

Materiál pro přípravu SRM 2709a byl odebrán z nevyužívaného pole v údolí San Joaquin v centrální Kalifornii, USA. Materiál pro přípravu SRM 2709a byl odebrán z povrchu tří různých stanovišť o rozsahu 4 m², které byly před odběrem očištěny od vegetace. Materiál byl umístěn do 20 nádob o objemu 20 l. Odebraný vzorek byl sušen za pokojové teploty, drcen, mlet a přeset přes 2 mm síto. Přesetý materiál byl separován na díly o hmotnosti 50 kg. S využitím míchadla byl materiál homogenizován, sterilizován radiací a rozdělen na vzorky o přibližné hmotnosti 50 g, které byly umístěny do skleněných lahvíček. Každá stá lahvíčka byla podrobena testu homogenity (NIST, 2009).

Certifikovaná hodnota pro celkové množství Pb: $17,3 \pm 0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$.

6.4 SRM NIST 2710a

SRM 2710a je produktem NIST (National Institute of Standards & Technology - Národní institut standardů a technologie, USA) a obsahuje certifikované hodnoty koncentrací 22 prvků (včetně Pb) a referenční hodnoty koncentrací pro dalších 13 prvků půdy I z Montany, půdy se značně zvýšenými koncentracemi stopových prvků. Metoda SEA BCR nebyla provedena pro SRM 2710a.

SRM 2710a je náhradou SRM 2710; materiál pro přípravu SRM 2710 nebylo možné dále odebírat pro probíhající remediaci půdy v oblasti. Alternativní místem pro odběr materiálu (pro přípravu SRM 2710a) byla zvolena půda uprostřed zaplavené oblasti v Silver Bow Creek, vzdáleného přibližně 8 km západně od města Butte v Montaně, USA. Půda pro přípravu SRM 2710a byla odebrána a umístěna do 22 nádob o objemu 20 l. Odebraný vzorek byl sušen za pokojové teploty, drcen, mlet a přeset přes 2 mm síto. Přesetý materiál byl separován na díly o hmotnosti 50 kg; do každého dílu bylo přimícháno dostatečné množství oxidů Pb k navýšení množství Pb ve výsledném materiálu na 0,55 hm. % Pb. S využitím míchadla byl materiál homogenizován, sterilizován radiací a rozdělen na vzorky o přibližné hmotnosti 50 g, které byly umístěny do skleněných lahvíček. Každá stá lahvíčka byla podrobena testu homogenity (NIST, 2009).

Na rozdíl od SRM 2710 není v přiloženém informačním materiálu SRM 2710a uvedena hloubka materiálu odebraného vzorku. Materiál pro přípravu SRM 2710 byl odebrán z očištěného povrchu půdy (rozměry odebrané oblasti : 6,1 m x 6,1 m) do hloubky 10 cm (0 – 10 cm), viz. tab. 1.6 (NIST, 2003).

Certifikovaná hodnota pro celkové množství Pb: $0,552 \pm 0,003 \%$ (tj. $5520 \pm 30 \text{ mg.kg}^{-1}$).

6.5 SRM NIST 2711a

SRM 2711a je produktem NIST (National Institute of Standards & Technology - Národní institut standardů a technologie, USA) a obsahuje certifikované hodnoty koncentrací 25 prvků (včetně Pb) a referenční hodnoty koncentrací pro dalších 8 prvků půdy II z Montany s mírně zvýšenými koncentracemi stopových prvků. Metoda SEA BCR nebyla provedena pro SRM 2711a.

Materiál pro přípravu SRM 2711a byl odebrán z pole v blízkosti města Jižní Helena v Montaně, USA. V okolí místa odběru se necházela huť, zpracovávající olověnou rudu. Materiál pro přípravu SRM 2711a byl odebrán z hloubky 10 – 12 cm a umístěna do 20 nádob o objemu 20 l. Odebraný vzorek byl sušen za pokojové teploty, drcen mlet a přeseť přes 2 mm síto. Přeseť materiál byl separován na díly o hmotnosti 50 kg. S využitím míchadla byl materiál homogenizován, sterilizován radiací a rozdělen na vzorky o přibližné hmotnosti 50 g, které byly umístěny do skleněných lahvíček. Každá stá lahvíčka byla podrobena testu homogenity (NIST, 2009).

Certifikovaná hodnota pro celkové množství Pb: $0,140 \pm 0,001 \%$ (tj. $1400 \pm 10 \text{ mg.kg}^{-1}$).

7 POUŽITÁ INSTRUMENTACE A METODIKA

7.1 Přístroje

K vážení referenčních materiálů byly použity čtyřmístné analytické váhy Sartorius analytic (Sartorius GmbH, Německo). Loužení specií Pb bylo prováděno pomocí třepacího zařízení Promax (Heidolph Instruments, Německo). Extrakty byly od pevného zbytku oddělovány pomocí odstředivky Universal 320R (Hettich GmbH, Německo). Sušení a odpařování vzorků probíhalo v sušárně Binder řady APT (Binder GmbH, Německo) a k udržení vysokých teplot při loužení silnými kyselinami bylo využito topných desek Schott (Německo).

Kvadrupólového hmotnostního spektrometru s indukčně vázanou plazmou (ICP MS, X Series 2, Thermo Scientific) bylo použito k určení množství Pb v supernatantu odebíraném po každém kroku sekvenčního loužení a k analýze izotopového složení Pb. Podmínky analýzy jsou uvedeny v tab. 6.

Tab. 6: Operační podmínky prvkové a izotopové analýzy ICP MS.

Parametr	Podmínky pro stanovení koncentrací	Podmínky pro stanovení izotopového složení
Analyt	Pb	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Měřené izotopy	^{208}Pb	^{202}Hg , ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{209}Bi
Interní standard	^{187}Re	^{103}Rh , ^{208}Pb , ^{209}Bi
Výkon radiofrekvenčního generátoru (W)	1400	1320
Odražená energie	< 1	< 1
Průtok plazmového plynu ($\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$)	1,3	1,4
Průtok chladicího plynu ($\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$)	14	13,2
Průtok plynu zmlžovačem ($\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,78	0,70
Zmlžovač	Meinhardův	Meinhardův
Režim snímání	Peak Jump	Peak Jump
Počet bodů na pík	3	5
Doba záznamu signálu (ms)	10	10 (^{202}Hg , ^{208}Pb), 40 (^{204}Pb), 20 (^{206}Pb , ^{207}Pb)
Doba ustálení kvadrupólu (ms)	10	10
Počet opakování	3	10
Počet skenů na opakování	80	150
Režim detektoru	Duální	Pulsní

7.2 Chemikálie

Pro přípravu extrakčních i ostatních roztoků bylo využito následujících chemikálií: kyselina octová (CH_3COOH) p.a. (Penta Chrudim, ČR), hydroxylamin hydrochlorid ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) p.a. (Lachner, ČR), peroxid vodíku 30% (H_2O_2) p.a. (Lachner, ČR), octan amonný (NH_4OAc) p.a. (Lachner, ČR), kys. chlorovodíková 37% (HCl) p.p. (Lachner, ČR), kys. dusičná 65% (HNO_3) p.p. (Lachner, ČR). Deionizovaná voda ($\text{DI H}_2\text{O}$) byla připravena v zařízení Demiwa 5roia (Watek s.r.o., ČR) a dočišťována v zařízení Milli-Q Academic (Millipore, USA).

7.3 Vzorky

Analyzovány byly následující certifikované a standardní referenční materiály: CRM 483, CRM 701, SRM 2709a, SRM 2710a, SRM 2711a. Postupy odběrů a úpravy jednotlivých materiálů jsou spolu se základními informacemi uvedeny v kap. 6.

7.4 Postupy

7.4.1 Sekvenční extrakce

Sekvenční extrakce referenčních materiálů byla vypracována dle metodiky Sutherlanda a Tacka (2002). Tato metodika vychází v krocích I - III z optimalizované metodiky BCR dle Raureta a kol. (1999). Krok IV byl převzat z procedury SEA dle Ure a Allowaye (1990) a upraven, viz. dále (původní procedura zahrnovala přidání 7,0 ml 12 M HCl a 2,3 ml 15,8 M HNO_3).

Krok I (výluh slabě kyselým pufrům):

K navážce vzorku (1g) umístěného do polyethylenové 100 ml lahvičky bylo přidáno 40 ml CH_3COOH , směs byla třepána po dobu 16 h při teplotě $22 \pm 5^\circ\text{C}$. Supernatant byl od pevného zbytku oddělen odstředěním při 3000 g (5000 rpm) po dobu 20 min.

Krok II (výluh redukčním činidlem):

K pevnému zbytku z kroku I bylo přidáno 40 ml 0,5 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ z roztoku o objemu 1 l obsahujícím 25 ml HNO_3 ($\text{pH} \sim 1,5$). Směs byla třepána po dobu 16 h při teplotě $22 \pm 5^\circ\text{C}$. Supernatant byl od pevného zbytku oddělen odstředěním při 3000 g po dobu 20 min.

Krok III (výluh oxidačním činidlem):

K pevnému zbytku z kroku II bylo postupně přidáno 10 ml H_2O_2 ($\text{pH} 2 - 3$), ponecháno po dobu 1 h při pokojové teplotě a následně v sušárně zahříváno na teplotu $85 \pm 2^\circ\text{C}$ po dobu 1 h. Ke směsi bylo dále postupně přidáno dalších 10 ml H_2O_2 a v sušárně zahříváno při teplotě

85 ± 2 °C do odpaření veškerého H₂O₂. K vysušenému vzorku bylo následně přidáno 50 ml 1 M NH₄OAc. Směs byla třepána po dobu 16 h při teplotě 22 ± 5 °C. Supernatant byl od pevného zbytku oddělen odstředěním při 3000 g po dobu 20 min.

Krok IV (výluh silnou minerální kyselinou):

K pevnému zbytku z kroku III bylo přidáno 7,5 ml 6 M HCl, 2,5 ml 14 M HNO₃ a 3 ml DI H₂O. Směs byla ponechána přes noc při pokojové teplotě a následující den byla s využitím topné desky přivedena k varu a pod chladičem při varu udržována po dobu 2 h. Směs byla dále ochlazená a zfiltrována.

Počet opakování: 3

Supernatanty oddělené v každém kroku od pevného zbytku odstředěním byly uschovány a později analyzovány ICP MS pro celkový obsah Pb (operační podmínky analýzy uvedeny v tab. 6).

Relativní směrodatná odchylka (RSD) měření celkového obsahu Pb: < 3,28 %.

Jako externí standardy byly využity roztoky astasolů o známé koncentraci prvků. Astasoly se využívají jako externí nebo kalibrační standardy. RSD Pb v astasolích: < 0,90 %.

7.4.2 Analýza izotopového složení Pb

Výluhy jednotlivých frakcí procedury SEA BCR všech analyzovaných referenčních materiálů byly zředěny na koncentraci < 20 µg.l⁻¹ Pb a v roztoku 3% HNO₃ analyzovány pomocí ICP MS (operační podmínky analýzy uvedeny v tab. 6). Korekce jednotlivých stanovení byla provedena pomocí SRM NIST 981 (Common Lead Isotopic Standard, RM o vysoké čistotě Pb: 99,9 % a přesně definovaným množstvím izotopů ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb); vždy proběhla dvě měření zředěných výluhů a následně byl vždy proměřen SRM 981.

RSD měření poměru izotopů Pb: ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb < 1,66 %; ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb < 0,54 %.

8 VÝSLEDKY A DISKUZE

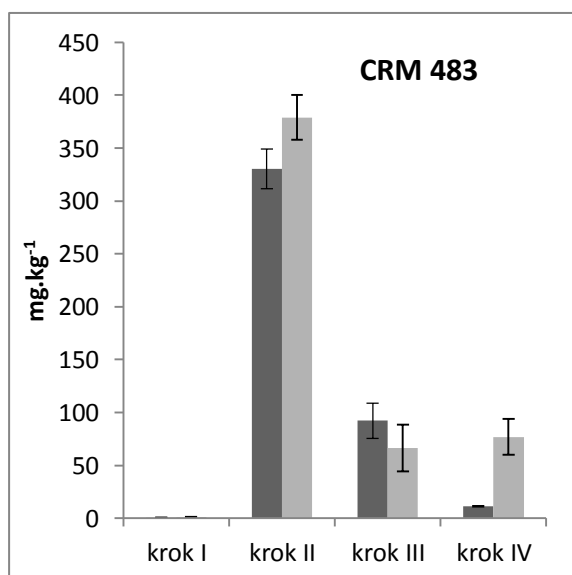
8.1 CRM 483 (půda obohacená o odpadní kal)

Množství vylouženého Pb v jednotlivých frakcích je uvedeno v tab. 7 a znázorněno na obr. 3. Indikativní hodnoty vylouženého Pb z jednotlivých frakcí metody SEA BCR (Rauret a kol., 2000) jsou uvedeny v tab. 7 (další informace o CRM 483 uvedeny v kap. 6.1).

Tab. 7: Indikativní hodnoty extrahovatelného množství Pb (mg.kg^{-1}) v CRM 483 v této práci, porovnané s hodnotami Pb studií Kubové a kol. (2004), Sutherlanda a Tacka (2002) a indikativními hodnotami Pb ve studii Raureta a kol. (2000).

Zdroj dat	Frakce I (Výluh slabě kyselým pufrem)	Frakce II (Výluh redukčním činidlem)	Frakce III (Výluh oxidačním činidlem)	Frakce IV (Výluh minerální kyselinou)	Σ
tato práce	$0,54 \pm 0,16$	$330,32 \pm 18,65$	$92,08 \pm 16,83$	$11,38 \pm 0,52$	434,32
Kubová	<1	356 ± 10	76 ± 2	(81 ± 9)	513 ± 14
Rauret	$0,76 \pm 0,70$	379 ± 21	$66,5 \pm 22$	$76,9 \pm 17$	523 ± 35
Sutherland	<4	384 ± 14	65 ± 5	65 ± 6	514 ± 16

Pozn.: Kubová, Rauret a Sutherland postupovali při extrakci CRM 483 dle optimalizované metodiky SEA BCR (viz. tab. 2) navržené Rauretem a kol. (1999). Kombinace činidel HF, HNO₃, HClO₄, H₂O₂ byla použita k loužení frakce IV v práci Kubové (hodnota v závorce).



Obr. 3: Množství vyextrahovaného Pb optimalizovanou metodou SEA BCR z CRM 483 porovnané s indikativními hodnotami (Rauret a kol., 2000)

IV extrakčním činidlem použitým ve frakci III (H₂O₂ při 85°C). Velmi odlišné je množství vylouženého Pb v porovnání s ostatními studiemi uvedenými v tab. 7 ve frakci IV.

Směrodatná odchylka naznačuje, že při vypracovávání metodiky SEA nedošlo k hrubé nebo náhodné chybě; je pravděpodobné, že část Pb zůstala vázána v silikátové matici

Ve výluhu frakce I byly naměřeny hodnoty Pb na hranici meze detekce. Hodnoty vyextrahovaného Pb ve výluhu frakce II naznačují, že cílená minerální fáze nebyla dokonale rozpuštěna a že pravděpodobně část Pb vázaného v této frakci byla vyloužena až do výluhu frakce následující; hodnoty jsou nižší v porovnání se studií Raureta a kol. (2000) i ostatních studií uvedených v tab. 7. Množství Pb vyextrahovaného do výluhu frakce III dosahuje oproti ostatním studiím vyšších hodnot, což může být důsledkem vyloužení množství Pb, které se mělo uvolnit do výluhu frakce II; možné je i částečné rozpuštění frakce

a část Pb, která měla být vyloužena do výluhu frakce IV byla extrahována a do roztoku činidla se uvolnila v předchozí frakci III. Suma vyjádřená součtem hodnot vylouženého Pb do výluhů frakcí I – IV se vzhledem k rozdílným výsledkům zejména ve frakci IV odlišuje od celkového množství Pb naměřeného ve studiích uvedených v tabulce 7.

Největší množství Pb v CRM 483 bylo uvolněno do výluhu redukčním činidlem (frakce II), 76 %; následuje výluh oxidačním činidlem (frakce III), 21 %, viz. tab. 8. V porovnání s ostatními referenčními materiály analyzovanými v této práci bylo v CRM 483 procentuálně nejvíce Pb uvolněno do výluhu oxidačním činidlem, což je důsledkem vazeb Pb na organický materiál půdy obohacené o odpadní kal (obr. 8).

Tab. 8: Množství Pb (%) vylouženého z analyzovaných referenčních materiálů.

CRM/SRM	Frakce I (Výluh slabě kyselým pufrem)	Frakce II (Výluh redukčním činidlem)	Frakce III (Výluh oxidačním činidlem)	Frakce IV (Výluh minerální kyselinou)
CRM 483	0,1	76,1	21,2	2,6
CRM 701	2,2	85,1	8,6	4,1
SRM 2709a	0,6	44,8	21,0	33,6
SRM 2710a	14,6	66,7	4,2	14,5
SRM 2711a	18,9	72,8	6,3	2,0

Izotopové složení Pb naměřené ve výluzích jednotlivých operativně definovaných frakcí metody SEA BCR v CRM 483 je uvedeno v tab. 9 a znázorněno na obr. 4 spolu s porovnávanými studiiemi v regionu.

Na izotopové složení Pb vyjádřené závislostí izotopových poměrů $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ve studii Bacona a kol. (2004), kteří se zabývali vlivem atmosférické depozice na Skotské půdy měla vliv i hloubka odebraného vzorku. Rozptyl hodnot izotopového složení Pb jednotlivých frakcí v případě odběru vzorku z hlubších půdních horizontů odpovídal vyšším hodnotám poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, tj. podíl litogenního Pb byl vyšší ve všech frakcích a zejména frakce IV se izotopovým složením (výrazně vyšším poměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) odlišovala od ostatních frakcí (Obr. 4). Lze předpokládat, že rovněž materiál pro přípravu CRM 483 byl odebrán z povrchových půdních horizontů.

Tab. 9: Izotopové složení Pb v CRM 483.

	Frakce I	Frakce II	Frakce III	Frakce IV
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1,1247	1,1168	1,1169	1,1350
SD	0,0043	0,0005	0,0008	0,0043
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2,1368	2,1517	2,1424	2,1275
SD	0,0037	0,0057	0,0033	0,0049

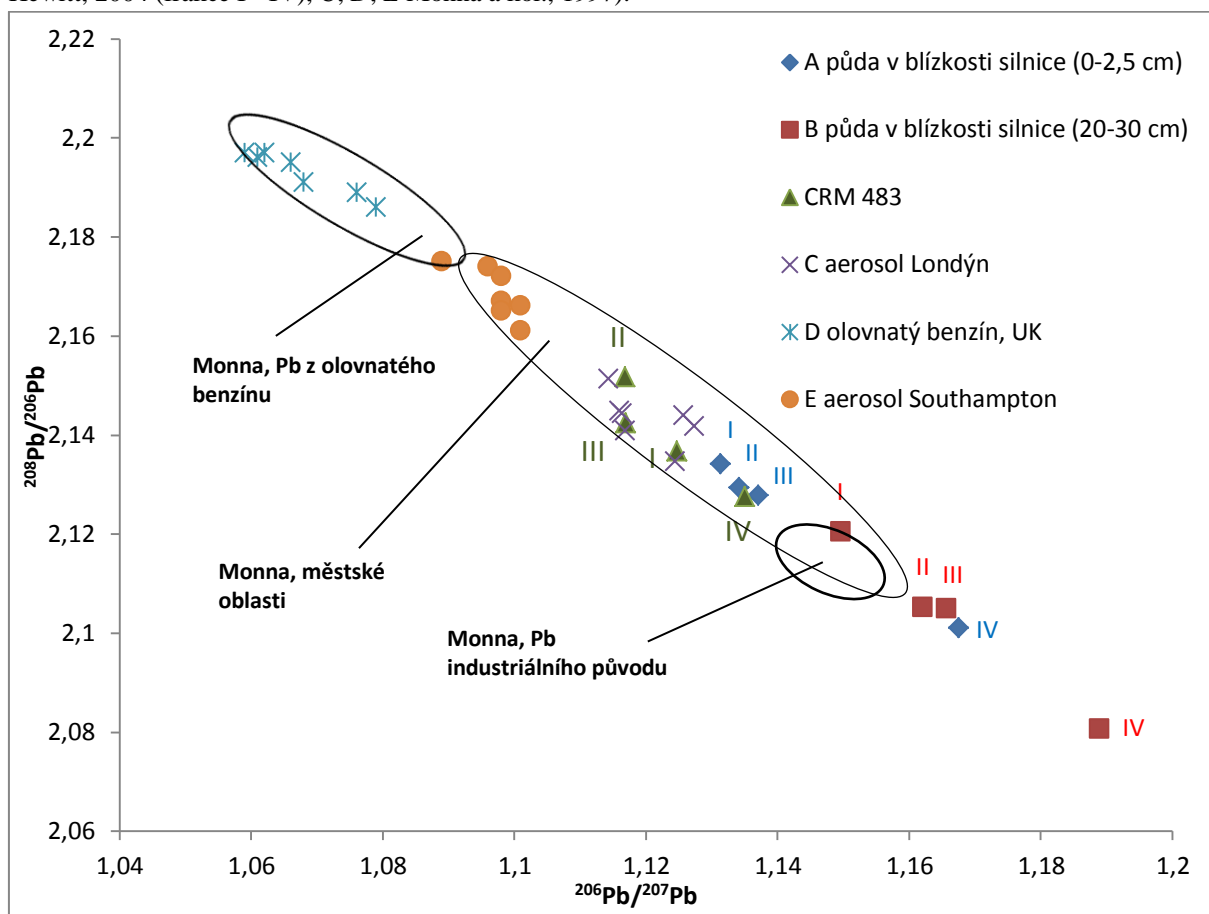
Monna a kol. (1997) na základě izotopového složení Pb v polétavém materiálu a aerosolech v Anglii a Francii vymezili oblasti hodnot izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, které určují zdroj a původ antropogenního Pb; viz. obr. 4. Izotopové složení Pb v CRM 483 se blíží hodnotám poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ aerosolu v městských oblastech, frakce I – III se poměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ blíží zejména částicím zachyceným v Londýně (Monna a kol., 1997), viz. obr. 4. Olovo přítomné v Londýnském aerosolu má původ zejména v olovnatém benzínu (~ 60 %) a průmyslové činnosti. Příspěvek Pb z olovnatého benzínu je nesporný, přesto jeho podíl na celkovém izotopovém složení je velmi variabilní, např.: izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ aerosolu v Southamptonu je významně nižší, Pb z olovnatého benzínu je zde větší podíl (68 % - 84 %) (Monna a kol., 1997).

Oproti antropogennímu Pb z průmyslové činnosti a olovnatých aditiv nemá na izotopové složení Pb v CRM 483 velký vliv Pb původem ze spalování uhlí. Průměrná hodnota poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ Britského uhlí je dle Farmera a kol. (1999) $1,182 \pm 0,006$, což je velmi blízko původní olovnaté rudě v oblasti (1,16 – 1,18).

Bacon a kol. (2004) při porovnávání výsledků izotopového složení Pb v jednotlivých frakcích procedury SEA BCR v materiálu odebraném v půdě v hloubce 0 - 2,5 cm a 20 - 30 cm došli k závěru, že existují dvě možná vysvětlení. V hloubce 20 – 30 cm antropogenní Pb proniklo i do reziduální frakce. Alternativním vysvětlením je možnost, že část litogenního Pb je přítomna v prvních třech frakcích procedury SEA a Pb frakce IV je čistě litogenního původu, tj. izotopové složení Pb frakce I, II a III by následně neodpovídalo pouze antropogennímu Pb a dosahovalo by vyšších hodnot poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.

Izotopové složení Pb v CRM 483 vyjádřené poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ je (v porovnání s výše uvedenými studiemi) směsí antropogenního a litogenního Pb (frakce I, II, III), frakce IV obsahuje pravděpodobně více původního litogenního Pb vázaného v silikátové matici.

Obr. 4: Graf závislosti $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ na $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ CRM 483 (frakce I - IV) a regionálních studií (A, B Bacon a Hewitt, 2004 (frakce I - IV); C, D, E Monna a kol., 1997).



pozn. k extrakci vzorků: Bacon a Hewitt (2004): původní procedura SEA BCR; Monna a kol. (1997): lučavka královská - městský aerosol, $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{HF}$ - průmyslový aerosol

8.2 CRM 701 (jezerní sediment)

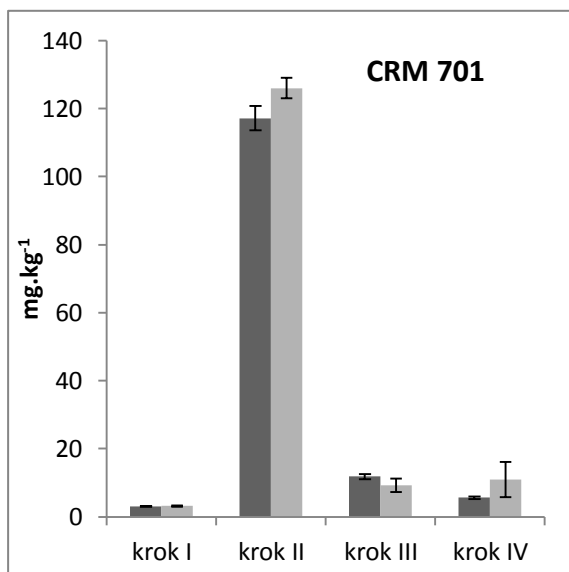
Materiál pro přípravu CRM 701 byl odebrán z jezera Orta (Piemont, Itálie), které bylo kontaminováno těžkými kovy. Certifikované hodnoty vylouženého Pb z jednotlivých frakcí procedury SEA BCR (Rauret a kol., 2001) jsou uvedeny v tab. 10 (další informace o CRM 701 uvedeny v kap. 6.2).

Množství vylouženého Pb v jednotlivých frakcích CRM 701 je uvedeno v tab. 10 a znázorněno na obr. 5.

Tab. 10: Indikativní hodnoty extrahovatelného množství Pb ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) v CRM 701 v této práci, porovnané s hodnotami Pb studií Kubové a kol. (2004) a certifikovanými hodnotami Pb studie Raureta a kol. (2001).

Zdroj dat	Frakce I (Výluh slabě kyselým puftrem)	Frakce II (Výluh redukčním činidlem)	Frakce III (Výluh oxidačním činidlem)	Frakce IV (Výluh minerální kyselinou)	Σ
tato práce	$3,03 \pm 0,11$	$117,18 \pm 3,52$	$11,82 \pm 0,79$	$5,65 \pm 0,38$	137,68
Kubová()	$3,4 \pm 0,09$	$128 \pm 0,4$	$10 \pm 0,37$	$(23 \pm 0,48)$	$164,4 \pm 0,73$
Rauret()	$3,18 \pm 0,21$	126 ± 3	$9,3 \pm 2$	$11 \pm 5,2$	$149,48 \pm 6,33$

Pozn.: Kubová a Rauret a postupovali při extrakci CRM 701 dle optimalizované metodiky SEA BCR (viz. tab. 2) navržené Rauretem a kol. (1999). Kombinace činidel HF, HNO_3 , HClO_4 , H_2O_2 byla použita k loužení frakce IV v práci Kubové (hodnota v závorce).



Obr. 5: Množství vyextrahovaného Pb optimalizovanou procedurou SEA BCR z CRM 701 porovnané s certifikovanými hodnotami (Rauret a kol., 2001)

Přes omezený počet opakování bylo dosaženo ve frakci I a III téměř shodných výsledků s ostatními prezentovanými studiemi uvedenými v tab. 10, nízké hodnoty rozptylu (směrodatné odchylky) indikují shodu naměřených hodnot. Množství vylouženého Pb je ve frakci II nepatrně nižší v porovnání s výsledky studie dle Raureta a kol. (2001). Podobně jako u CRM 483 nebylo v CRM 701 dosaženo u frakce II úplného rozpuštění a uvolnění veškerého Pb vázaného v této frakci do výluhu. Nadbytek Pb ve frakci III je pravděpodobně opět důsledkem dodatečného rozpuštění nedokonale extrahované frakce II.

Velmi podobných výsledků bylo v porovnání se studií dle Raureta a kol. (2001) (tab. 10) dosaženo ve frakci IV. Při úplném rozpuštění frakce II by suma vylouženého Pb v této práci odpovídala celkovému množství Pb ve studii dle Raureta a kol. (2001).

Největší množství Pb v CRM 701 bylo uvolněno do výluhu redukčním činidlem (frakce II), 85,1 %; následuje výluh oxidačním činidlem (frakce III), 8,6 %; v porovnání s ostatními referenčními materiály analyzovanými v této práci bylo v CRM 701 procentuálně nejvíce Pb uvolněno do výluhu redukčním činidlem, viz. obr. 8.

Izotopové složení Pb naměřené ve výluzích jednotlivých operativně definovaných frakcí procedury SEA BCR v CRM 701 je uvedeno v tab. 11 a znázorněno na obr. 6 spolu s porovnávanými studiiemi v regionu.

Tab. 11: Izotopové složení Pb v CRM 701.

	Frakce I	Frakce II	Frakce III	Frakce IV
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1,1583	1,1626	1,1651	1,1844
SD	0,0026	0,0009	0,0040	0,0005
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2,1002	2,1082	2,0966	2,0909
SD	0,0054	0,0037	0,0034	0,0042

Poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ frakce I, II a III se téměř shoduje s poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vzorků sedimentů odebraných a analyzovaných Allemanem a kol. (2000) z Liguriánského moře, lokality vzdálené přibližně 150 km od místa odběru materiálu pro přípravu CRM 701; poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se pohyboval v rozmezí 1,159 – 1,169 (obr. 6).

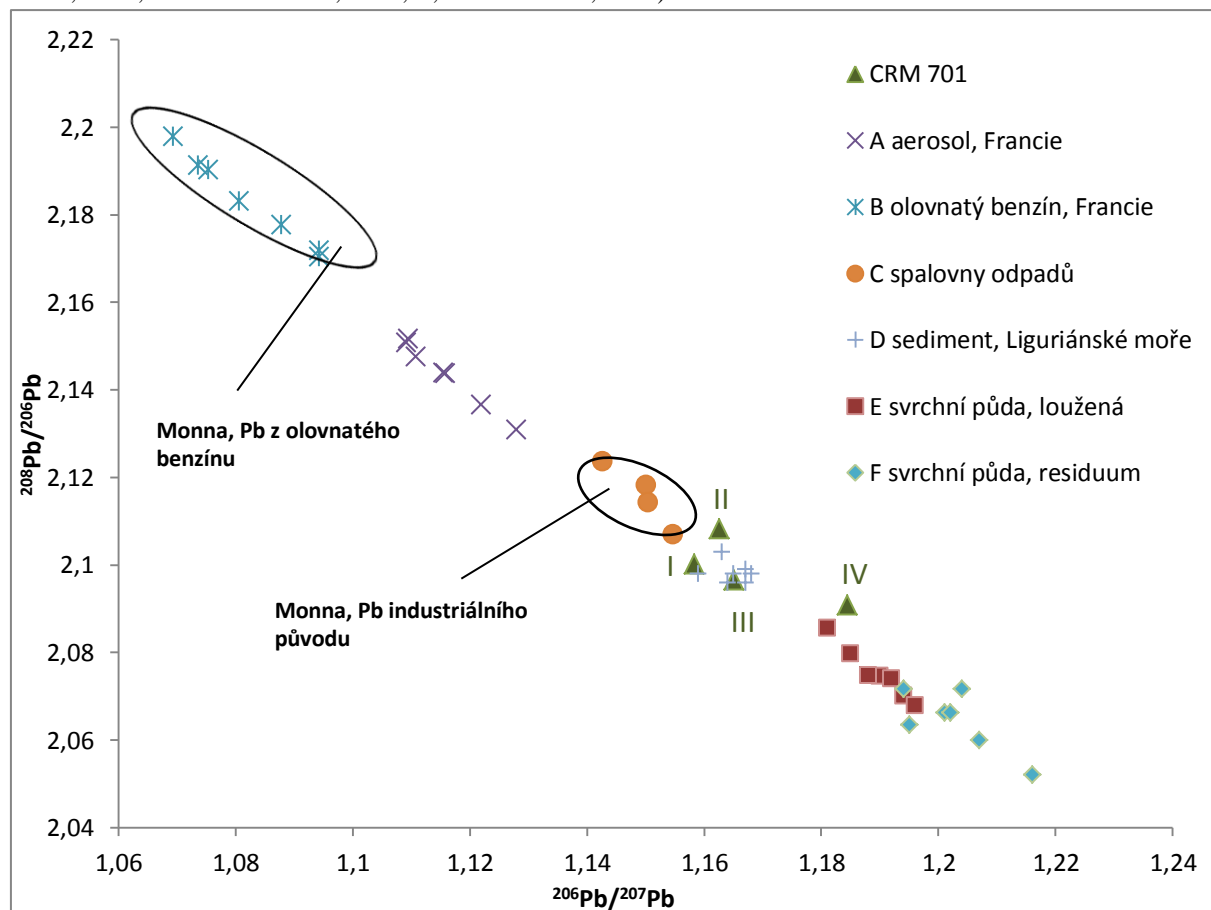
Monna a kol. (1997) na základě izotopového složení Pb v polétavém materiálu a aerosolu v Anglii a Francii vymezili oblasti hodnot izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, které určují zdroj a původ antropogenního Pb (obr. 6). Poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ aerosolu odebraného v okolí spaloven odpadů (1,143 – 1,155; Sète, Francie), které dle Monny a kol. (1997) poskytují reprezentativní izotopové složení antropogenního „průmyslového“ Pb (viz. kap. 4.2.3) mají podobné hodnoty poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ jako frakce I, II a III v CRM 701. Aerosoly pravděpodobně neovlivnily sediment, ze kterého byl připraven CRM 701, Pb původem z průmyslové činnosti bude ale pravděpodobně hlavním zdrojem Pb ve frakcích I, II a III CRM 701.

Izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ frakce I je jen nepatrně vyšší než poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ aerosolu odebraného v Benátkách, 1,148 – 1,151 (Bollhöfer a Rosman, 2001), který představuje kombinaci Pb z olovnatého benzínu a Pb z průmyslové činnosti; vzorky louženy kombinací kyselin HBr/HCl.

Regionální půdy ovlivněné průmyslovou činností zkoumal Bove a kol. (2011), viz obr. 6. Loužené vzorky obsahovaly vyšší podíl Pb antropogenního původu, jejich poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byl nižší (1,179 – 1,196); rezidua loužená směsí koncentrovaných kyselin obsahovala vyšší

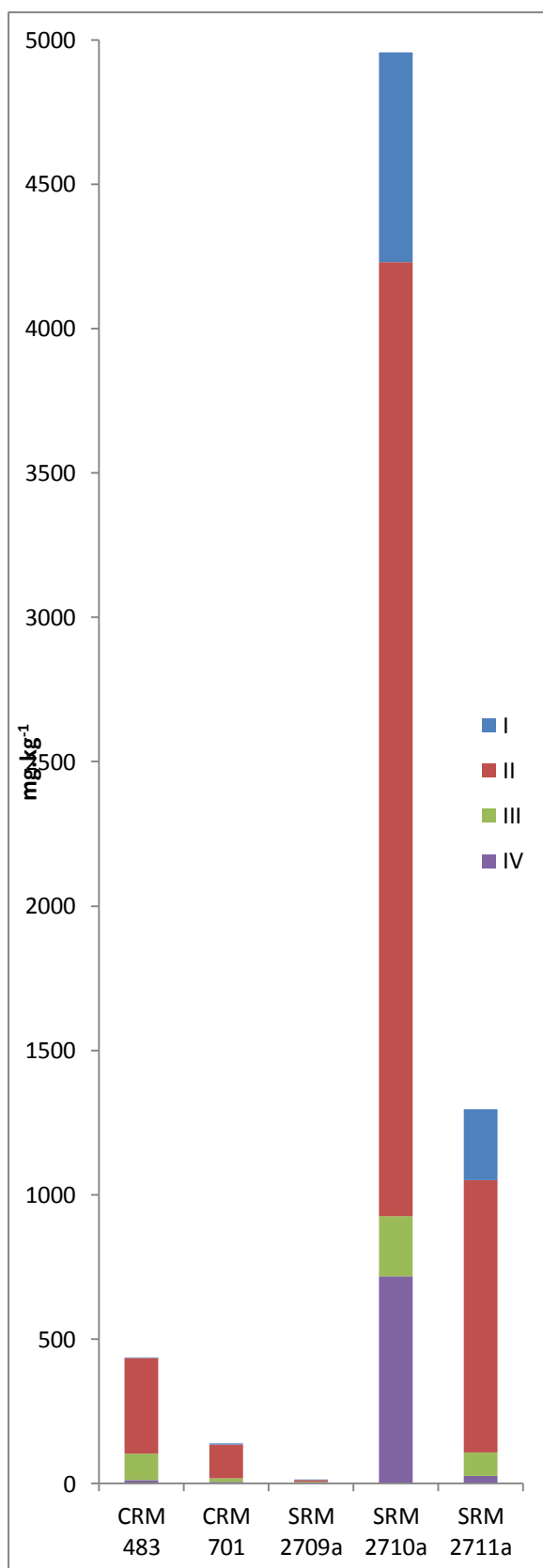
podíl litogenního Pb, jejich poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byl vyšší (1,189 - 1,216). Frakce IV CRM 701 se izotopovým poměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ blíží poměrům $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ regionálních půd ovlivněných průmyslovou činností (Bove a kol., 2011).

Obr. 6: Graf závislosti $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ na $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ CRM 701 (frakce I - IV) a regionálních studií (A, B, C Monna a kol., 1997; D Alleman a kol., 1999; E, F Bove a kol., 2011).

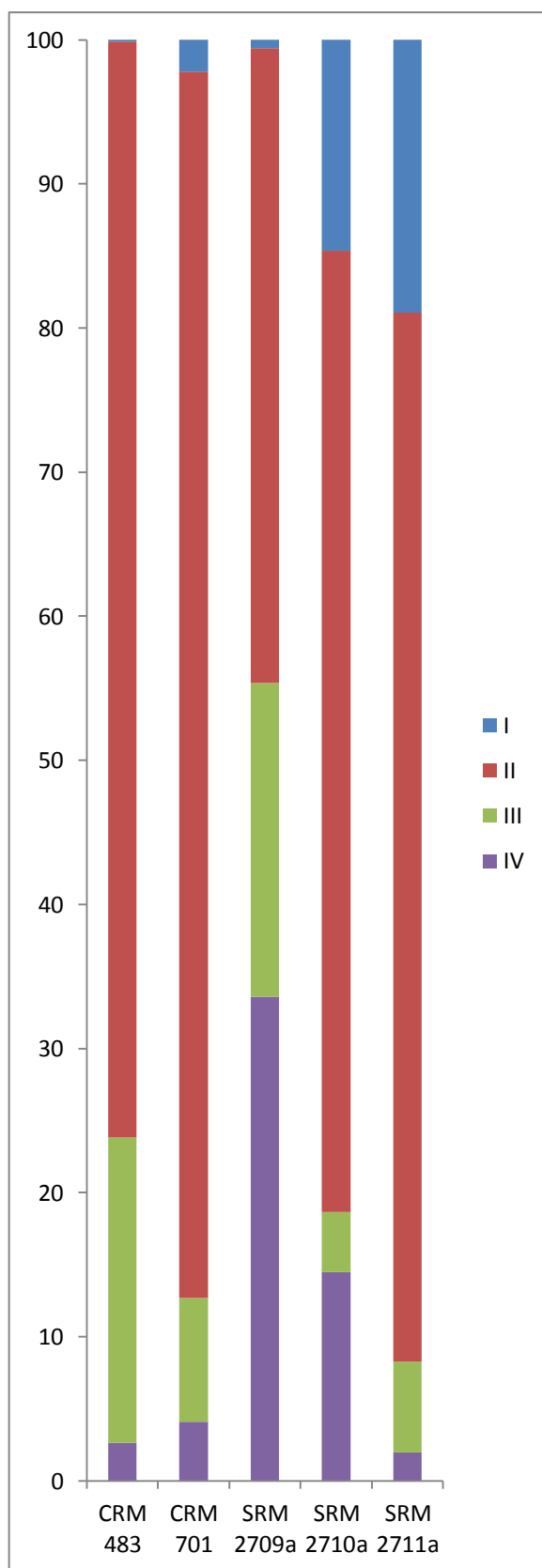


pozn. k extrakci vzorků: Monna a kol. (1997): lučavka královská - městský aerosol, $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{HF}$ - průmyslový aerosol; Alleman a kol. (1999): $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{HF}$; Bove a kol. (2011): 0,5 M $\text{HBr}/0,5$ M HNO_3 - loužený vzorek půdy; koncentrované $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HCl}$ - loužené zbylé residuum.

Na rozdíl od CRM 483, nemá příspěvek Pb z Evropského olovnatého benzínu velký vliv na izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ CRM 701, vyskytuje se ho zde pravděpodobně nepatrné množství. Při kontaminaci těžkými kovy z průmyslové činnosti a Pb z olovnatého benzínu by bylo možné předpokládat posun směrem k nižším hodnotám poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, k hodnotám 1,061 - 1,094 (Pb z Evropského benzínu; Monna, 1997, viz. obr. 6). Olovo v CRM 701 vyloužené z jednotlivých frakcí procedury SEA BCR má vyšší hodnotu poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a je proto pravděpodobně směsí antropogenního a litogenního Pb.



Obr. 7: Množství Pb vyjádřené sumou čtyř kroků metody SEA BCR (I – kyselinou rozpustná frakce, II – redukovatelná f., III – oxidovatelná f., IV – reziduální f.)



Obr. 8: Zastoupení Pb vyextrahovaného z jednotlivých frakcí metody SEA BCR vyjádřené v procentech.

8.3 SRM 2709a (půda ze San Joaquin)

Zemědělská půda užitá k produkci SRM 2709a byla odebrána z ladem ležícího a nepoužívaného pole v oblasti údolí San Jaquin (Kalifornie, USA); certifikované celkové množství Pb v SRM 2709a je $17,3 \pm 0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ (další informace o SRM 2709a uvedeny v kap. 6.3).

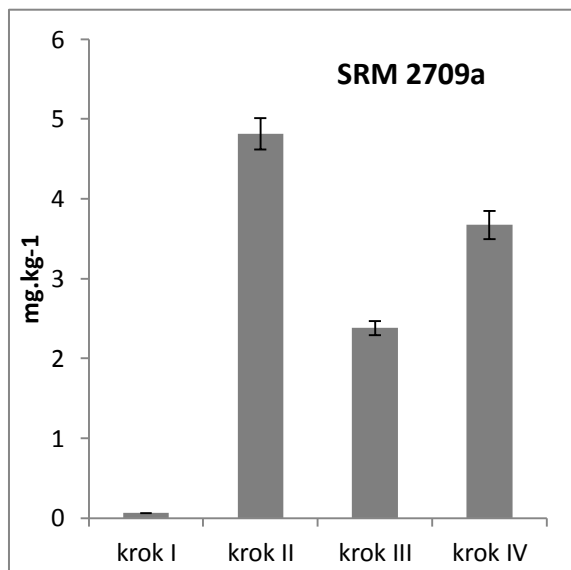
Tab. 12: Hodnoty extrahovatelného množství Pb (mg.kg^{-1}) v SRM 2709a.

Zdroj dat	Frakce I (Výluh slabě kyselým puřrem)	Frakce II (Výluh redukčním řinidlem)	Frakce III (Výluh oxidačním řinidlem)	Frakce IV (Výluh minerální kyselinou)	Σ
SRM 2709a	$0,07 \pm 0,002$	$4,81 \pm 0,20$	$2,38 \pm 0,09$	$3,67 \pm 0,18$	10,93

Tab. 13: Certifikované hodnoty celkového množství Pb (mg.kg^{-1}) a hodnoty vylouženého množství Pb (mg.kg^{-1}) dle studie EPA v SRM 2709a, SRM 2710a, SRM 2711a.

SRM	certifikované hodnoty	výsledky laboratořů zapojených do programu studie EPA		
		interval hodnot	medián	návratnost (%)
SRM 2709a	$17,3 \pm 0,1$	8,1 - 11	9,2	53
SRM 2710a	5520 ± 30	4700 - 5800	5100	93
SRM 2711a	1400 ± 10	1100 - 1400	1300	91

Pozn.: hodnoty Pb prezentované studií EPA stanoveny dle postupu a pokynů uvedených v Metodě EPA 200.7.



Obr. 9: Množství vyextrahovaného Pb optimalizovanou metodou SEA BCR z SRM 2709a

Množství vylouženého Pb v jednotlivých frakcích je uvedeno v tab. 12 a znázorněno na obr. 9.

Neexistují studie, se kterými by bylo možné porovnat hodnoty Pb vylouženého prostřednictvím procedury SEA BCR. Suma hodnot vyextrahovaného množství Pb odpovídá výsledkům studie EPA (viz. tab. 13), množství Pb vylouženého v této studii ve všech krocích celkově - návratnost odpovídá 63 % certifikované celkové hodnoty Pb přítomného v SRM 2709a.

Ve výluhu frakce I byly naměřeny hodnoty Pb na hranici meze detekce. Množství

vyextrahovaného Pb ve výluzích frakcí II, III a IV naznačuje, že odebraný materiál pro přípravu SRM 2709a nebyl kontaminován olovem; interval přirozené koncentrace Pb v půdě je odhadován na 15 – 25 mg.kg⁻¹.

Izotopové složení Pb naměřené ve výluzích jednotlivých operativně definovaných frakcí procedury SEA BCR v SRM 2709a je uvedeno v tab. 14 a znázorněno na obr. 10 spolu s porovnávanými studiemi v regionu.

Tab. 14: Izotopové složení Pb v SRM 2709a.

	Frakce I	Frakce II	Frakce III	Frakce IV
²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	1,1819	1,2118	1,2087	1,2096
SD	0,0010	0,0014	0,0029	0,0067
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2,0782	2,0421	2,0467	2,0509
SD	0,0014	0,0016	0,0079	0,0093

Izotopový poměr ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb frakce I je nižší než poměr ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb frakcí II, III a IV, které mají velmi podobné izotopové složení. Je pravděpodobné, že nepatrná část Pb, uvolněná do výluhu frakce I metody SEA BCR má původ v olovnatých aditivech přidávaných do benzínu; izotopové složení této frakce spadá do oblasti hodnot poměrů ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb a ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb charakteristických pro Americký olovnatý benzín, viz. obr. 10 (Sturges a Barrie, 1987). Také to ale může být aerosol kontaminovaný rudním olovem nebo Pb ze spalování uhlí, jehož izotopové poměry ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb jsou blízké hodnotám litogenního Pb; Chow a Earl (1972) naměřili u vzorků uhlí odebraných v Severní Americe poměry ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 1,126-1,252.

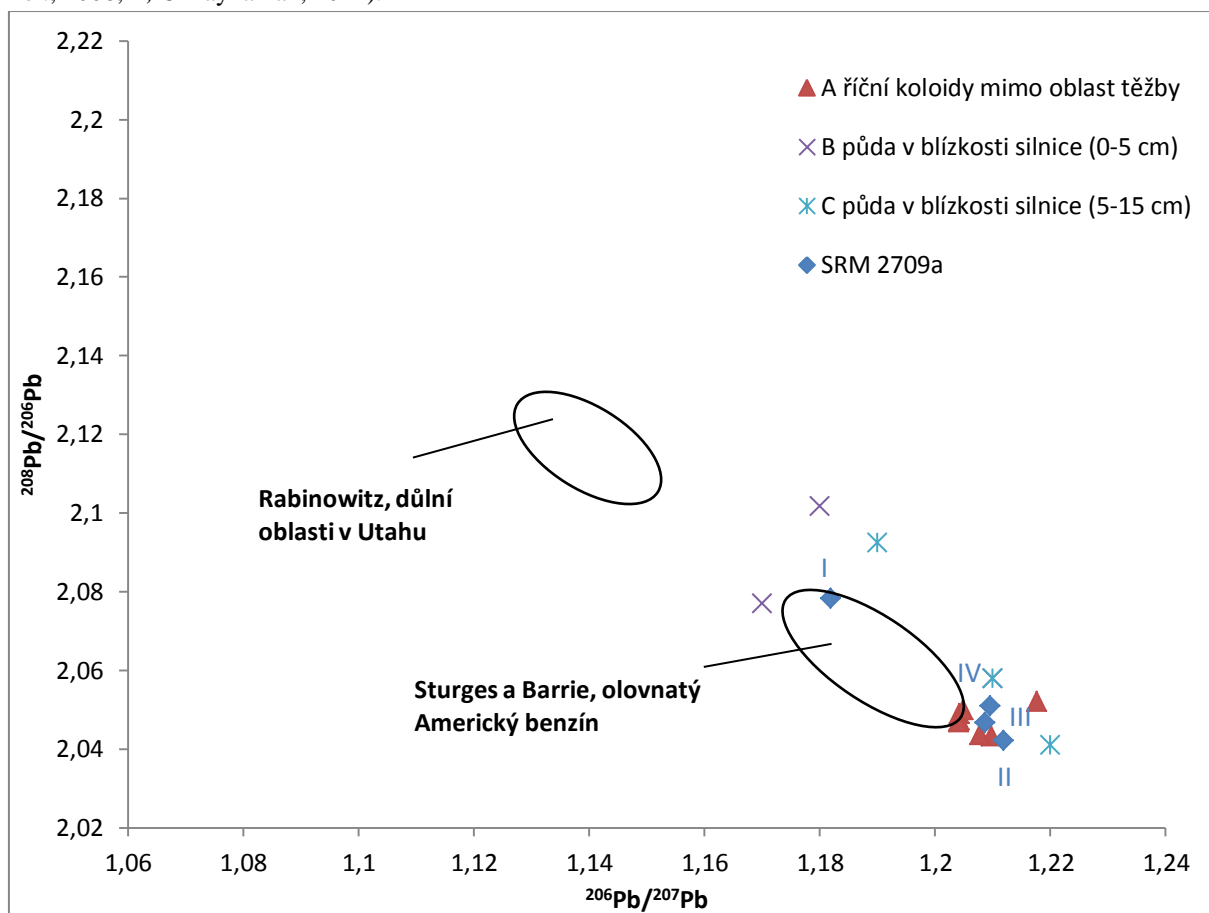
Podobné hodnoty poměru ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb frakce I SRM 2710a (1,17 – 1,18) byly naměřeny ve svrchních (0 - 5 cm) horizontech půd v blízkosti silnic u Los Angeles, USA (vzdáleného přibližně 250 km od místa odběru materiálu pro přípravu SRM 2709a); viz. obr. 10 (Kayhanian, 2012). Kayhanian (2012) loužil půdní vzorky 1 M kyselinou citrónovou (C₆H₈O₇) (modifikovaný extrakční test pro odpad dle U.S. EPA) a obdržel dobře rozpustné mobilní Pb, které je dostupné organismům. Poměr ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb (1,19 – 1,22) půd odebraných Kayhanianem (2012) z hloubky 5 - 15 cm se blíží hodnotám poměru ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb frakce II, III a IV SRM 2709a. Je pravděpodobné, že frakce II, III, IV obsahují oproti frakci I vyšší podíl litogenního Pb.

Izotopové složení Pb ve svrchních horizontech půd napříč USA analyzovali Reimann a kol. (2011), série vzorků byla odebrána i z půd v blízkosti San Francisca (přibližně 250 km od místa odběru materiálu pro přípravu SRM 2709a) a loužena směsí kyselin

HCl/HNO₃/HClO₄/HF; naměřené hodnoty poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se pohybovaly v intervalu od 1,192 do 1,216 (obr. 10). Izotopovým složením se tyto půdy podobají frakcím II, III a IV SRM 2709a.

Izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ koloidních částic v řece Sacramento v Kalifornii, USA (1,2041 – 1,2176, viz. obr. 10) analyzovaných Dunlapem a kol. (2008) je téměř shodný s poměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ frakcí II, III a IV SRM 2709a. Dunlap a kol. (2008) zároveň určili izotopové složení Pb koloidních částic odebraných v blízkosti důlního komplexu West Shasta, poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ těchto částic (1,1657 – 1,1819) obsahuje pravděpodobně vyšší podíl antropogenního Pb a přibližuje se hodnotě poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ frakce I SRM 2709a.

Obr. 10: Graf závislosti $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ na $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ SRM 2709a (frakce I - IV) a regionálních studií (A Dunlap a kol., 2008; B, C Kayhanian, 2012).



pozn. k extrakci vzorků: Kayhanian (2012): půdní vzorky – 1 M kyselina citrónová (C₆H₈O₇).

Izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ aerosolu odebraného v různých městských oblastech v Kalifornii, USA (Davis, 1,160 – 1,186; Berkeley, 1,159 – 1,174; Pasadena, 1,174 – 1,181)

(Bollhofer a Rosman, 2001) je podobné poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ frakce I SRM 2709a. Vzorky aerosolu louženy kombinací kyselin HBr/HCl.

Z uvedených prací je patrné, že izotopové složení Pb frakce I SRM 2709a obsahuje vyšší podíl antropogenního Pb (zejména Pb z olovnatého benzínu), zatímco izotopové složení Pb frakcí II, III a IV SRM 2709a bude obsahovat majoritní podíl litogenního Pb.

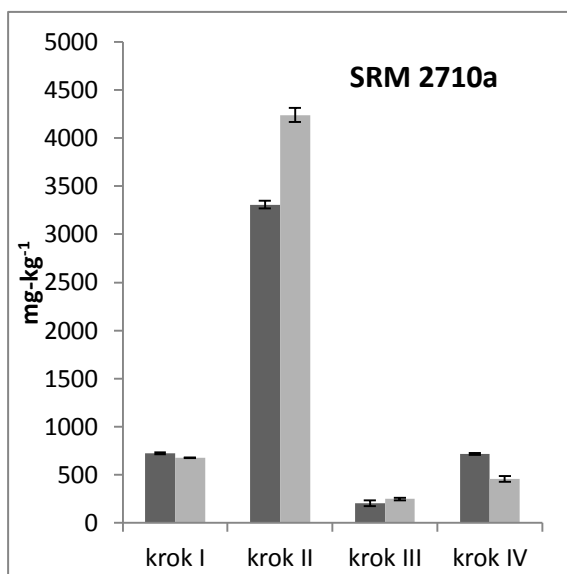
8.4 SRM 2710a (půda I z Montany)

Materiál pro přípravu SRM 2710a byl odebrán z území uvnitř zaplavené planiny v Silver Bow Creek (Butte, USA). Do vzorku bylo přidáno množství oxidu olova, aby výsledná koncentrace Pb byla 0,55 % hm., certifikované celkové množství Pb v SRM 2710a je $5520 \pm 30 \text{ mg.kg}^{-1}$ (další informace o SRM 2710a uvedeny v kap. 6.4).

Tab. 15: Indikativní hodnoty extrahovatelného množství Pb (mg.kg^{-1}) v SRM 2710a (tato práce) porovnané s hodnotami Pb v SRM 2710 studií Kubové a kol. (2004), Sutherlanda a Tacka (2002) a Li a Thorntona (2001).

Zdroj dat	Frakce I (Výluh slabě kyselým puřím)	Frakce II (Výluh redukčním činidlem)	Frakce III (Výluh oxidačním činidlem)	Frakce IV (Výluh minerální kyselinou)	Σ
tato práce	$726,11 \pm 11,24$	$3306,23 \pm 40,26$	$206,44 \pm 28,92$	$718,39 \pm 11,63$	$4957,17$
Kubová	677 ± 2	3966 ± 23	263 ± 14	(457 ± 4)	5363 ± 27
Sutherland	677 ± 2	4240 ± 75	250 ± 13	458 ± 29	5572 ± 83
Li	1853 ± 102	1250 ± 220	900 ± 110	1080 ± 90	5080 ± 280

Pozn.: Kubová a Sutherland postupovali při extrakci SRM 2710 dle optimalizované metodiky SEA BCR (viz. tab. 2) navržené Rauretem a kol. (1999).



Obr. 11: Množství vyextrahovaného Pb optimalizovanou metodou SEA BCR z SRM 2710a porovnané s SRM 2710 (Sutherland a Tack, 2002)

Množství vylouženého Pb v jednotlivých frakcích SRM 2710a je uvedeno v tab. 15 a znázorněno na obr. 11. Pro porovnání množství Pb v SRM 2710a byly využity studie zabývající se sekvenční extrakcí SRM 2710, který obsahuje téměř shodné certifikované celkové množství Pb ($5532 \pm 80 \text{ mg.kg}^{-1}$). Od SRM 2710a se SRM 2710 liší zejména absencí přídavku oxidu olova.

SRM 2710a se vyznačuje významným množstvím snadno uvolnitelného a biodostupného Pb (frakce I), původ toto Pb pravděpodobně nemá v umělém přídavku oxidu, protože množství vyextrahovaného Pb ve

výluhu této frakce významně nepřekračuje hodnoty frakce I v SRM 2710 analyzovaného ve studiích uvedených v tab. 15. Naměřené hodnoty frakce II v porovnání s ostatními studiemi dosahují nižších hodnot, část této frakce zůstává ve vzorku pravděpodobně nerozpuštěna. V porovnání vyšší naměřené hodnoty Pb ve frakci IV jsou možným důsledkem umělého přídavku oxidů Pb. To je ale v rozporu s tvrzením Clevengera a kol. (1991), který ve své práci

úspěšně rozpustil 80 % PbO pomocí 0,5 M NH₄OAc, tj. Pb v této formě by se do roztoku činidla mělo vyextrahovat nejpozději ve frakci III, ta ale zůstává podhodnocena i v porovnání s referenčním materiálem, který o oxidy olova obohacen nebyl (SRM 2710). Suma vyloučeného množství Pb je téměř shodná s certifikovanou celkovou hodnotou Pb v SRM 2710a.

Největší množství Pb v SRM 2710a bylo uvolněno do výluhu redukčním činidlem (frakce II), 66,7 %; následuje výluh slabě kyselým puftrem (frakce I), 14,6 % a výluh silnou minerální kyselinou (frakce IV), 14,5 % (viz. tab. 8). V porovnání s ostatními referenčními materiály analyzovanými v této práci se v SRM 2710a uvolnilo největší množství Pb do výluhu silnou minerální kyselinou (viz obr. 7).

Izotopové složení Pb naměřené ve výluzích jednotlivých operativně definovaných frakcí procedury SEA BCR v SRM 2710a je uvedeno v tab. 16 a znázorněno na obr. 12 spolu s porovnávanými studiiemi v regionu.

Tab. 16: Izotopové složení Pb v SRM 2710a.

	Frakce I	Frakce II	Frakce III	Frakce IV
²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	1,1989	1,1889	1,1854	1,1583
SD	0,0003	0,0011	0,0023	0,0006
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2,0576	2,0713	2,0850	2,1247
SD	0,0040	0,0036	0,0049	0,0019

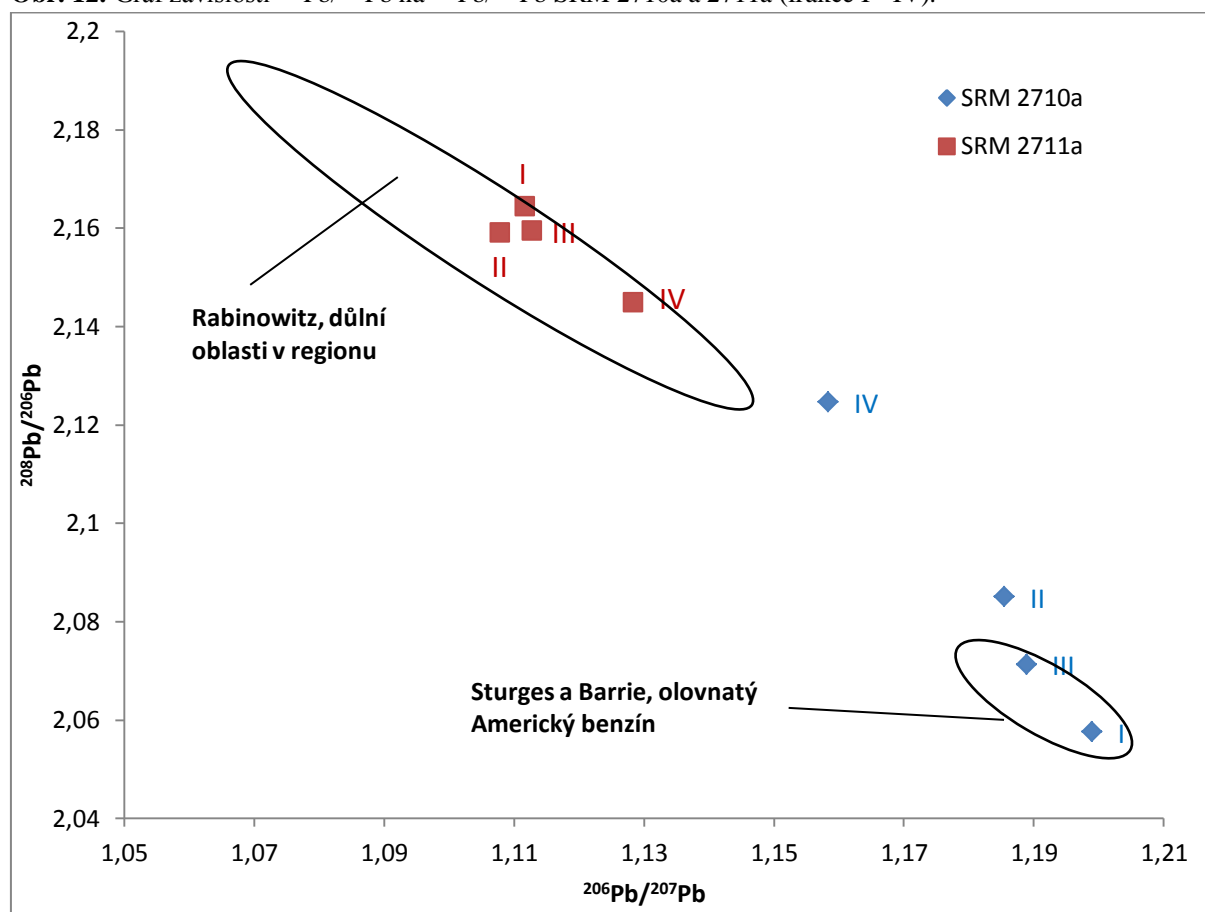
Izotopový poměr ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb SRM 2710a na rozdíl od jiných referenčních materiálů klesá. Příčinou velmi odlišného izotopového složení jednotlivých frakcí je pravděpodobně přidavek oxidů Pb; tyto oxidy by v případě velmi vysokého nebo nízkého poměru ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb naředily izotopové složení frakcí, ve kterých by došlo k jejich rozpuštění.

V případě, že oxidy Pb měly velmi vysokou hodnotu poměru ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb, odpovídající oblasti Pb z aditiv přidávaných do amerického benzínu 1,18 – 1,20 (Sturges a Barrie, 1989) a za předpokladu, že oxidy Pb byly rozpuštěny pomocí slabších extrakčních činidel zejména ve frakci I a II (Clevenger a kol., 1991), lze dále usuzovat, že izotopové složení frakcí I, II a v menší míře i frakce III procedury SEA BCR SRM 2710a bylo naředěno a poměr ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb se úměrně dle množství rozpuštěných uměle přidaných oxidů Pb v jednotlivých frakcích posunul směrem k vyšším hodnotám. Relativně nízká hodnota poměru ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb frakce IV SRM 2710a již odpovídá izotopovému složení dlouhodobě kontaminované půdy v okolí dolu Anselmo (Rabinowitz, 2005) (viz. tab. 17) vzdáleného přibližně 15 km od místa odběru

materiálu pro přípravu SRM 2710a, což naznačuje, že tato frakce nebyla ovlivněna předpokládaným vysokým poměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ uměle přidaných oxidů Pb, tj., že se přidané oxidy Pb skutečně rozpustily již ve frakcích předchozích a výluh frakce IV odpovídal pouze původnímu Pb v odebraném materiálu.

Vliv na izotopové složení může v menší míře mít i vliv Pb z olověných aditiv přidávaných do Amerického benzínu (vysoký poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ tohoto Pb je dán lokalitou těžby - Mississippi Valey, USA), za předpokladu velmi podobného izotopového složení uměle přidaných oxidů Pb je tento vliv v SRM 2710a nerozpoznatelný (Sturges a Barrie, 1989; viz. obr. 12). Přesto je pravděpodobné, že Pb tohoto původu bylo v materiálu přítomno a zvýšilo oproti hodnotě vzorků z dolu Anselmo ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 1,15, viz. tab. 17) hodnotu poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ frakce IV SRM 2710a.

Obr. 12: Graf závislosti $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ na $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ SRM 2710a a 2711a (frakce I - IV).



pozn. k extrakci vzorků: Rabinowitz (2005): důlní vzorky – HNO_3

Název dolu	lokalita	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Důl Emma	Montana	1,14
Důl Lexington	Montana	1,14
Důl Anselmo	Montana	1,15
Důl Bunker Hill	Idaho	1,06
Důl Star	Idaho	1,06

Tab. 17: Izotopové složení vzorků z vybraných regionálních důlních oblastí (Rabinowitz, 2005).

Vzhledem k obohacení SRM 2710a o umělé Pb z neznámého zdroje, je velmi problematické určit původní antropogenní a litogenní zdroje Pb.

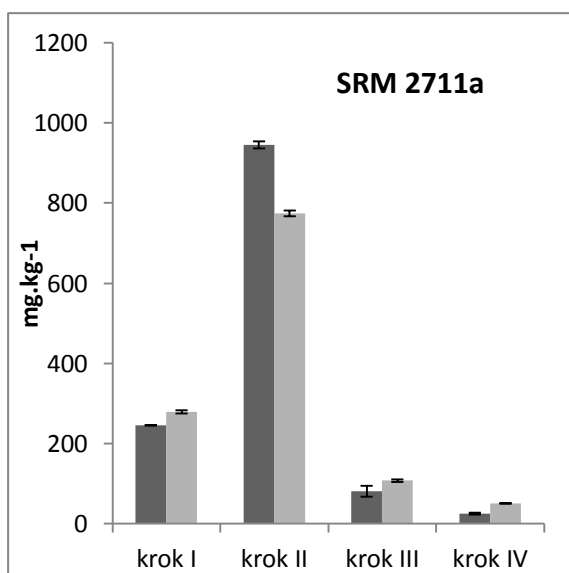
8.5 SRM 2711a (půda II z Montany)

Materiál pro přípravu SRM 2711a byl odebrán z pole nacházejícího se v blízkosti lokality, kde se dříve provozovala huť (Montana, USA). Certifikované celkové množství Pb v SRM 2711a je $1400 \pm 10 \text{ mg.kg}^{-1}$ (další informace o SRM 2711a uvedeny v kap. 6.5).

Tab. 18: Indikativní hodnoty extrahovatelného množství Pb (mg.kg^{-1}) v SRM 2711a (tato práce) porovnané s hodnotami Pb v SRM 2711 studií Kubové a kol. (2004), Sutherlanda a Tacka (2002) a Li a Thorntona (2001).

Zdroj dat	Frakce I (Výluh slabě kyselým pufrem)	Frakce II (Výluh redukčním činidlem)	Frakce III (Výluh oxidačním činidlem)	Frakce IV (Výluh minerální kyselinou)	Σ
tato práce	245,58±1,30	944,63±9,23	81,27±13,52	25,73±2,63	1297,21
Kubová()	279±1	771±7	70±3	(48±0,74)	1168±8
Sutherland()	280±4	774±7	108±3	51±1	1213±9
Li()	508±78	372±54	116±12	90±13,8	1090±100

Pozn.: Kubová a Sutherland postupovali při extrakci SRM 2711 dle optimalizované metodiky SEA BCR (viz. tab. 2) navržené Rauretem a kol. (1999).



Obr. 13: Množství vyextrahovaného Pb optimalizovanou metodou SEA BCR z SRM 2711a porovnané s SRM 2711 (Sutherland a Tack, 2002).

uvolnilo do výluhu frakce II, naproti tomu výluhy frakcí I a IV obsahovaly nižší množství Pb, než výluhy těchto frakcí v SRM 2711. Suma množství vyextrahovaného Pb je téměř shodná s certifikovanou celkovou hodnotou Pb v SRM 2711a.

Množství vylouženého Pb v jednotlivých frakcích SRM 2711a je uvedeno v tab. 18 a znázorněno na obr. 13. Pro porovnání množství Pb v SRM 2711a byly využity studie zabývající se sekvenční extrakcí SRM 2711, který obsahuje téměř shodné certifikované celkové množství Pb ($1162 \pm 31 \text{ mg.kg}^{-1}$). SRM 2711a obsahuje značné množství snadno rozpustného a do prostředí uvolnitelného Pb (frakce I), což je pravděpodobně důsledkem polétavého materiálu z olověné rudy, která se zpracovávala v blízké huti, přecházejícího do půdy atmosférickou depozicí. V porovnání se studiemi uvedenými v tab. 18 se vyšší množství Pb

Procentuálně nejvíce se Pb v SRM 2711a uvolnilo do výluhu redukčním činidlem (frakce II), 72,8 %; následuje výluh slabě kyselým puftrem (frakce I), 18,9 %. V porovnání s ostatními referenčními materiály analyzovanými v této práci se v SRM 2711a uvolnilo největší procentuální množství Pb do výluhu slabě kyselým puftrem (viz obr. 8).

Izotopové složení Pb naměřené ve výluzích jednotlivých operativně definovaných frakcí metody SEA BCR v SRM 2711a je uvedeno v tab. 19 a znázorněno na obr. 12 spolu s porovnávanými studiiemi v regionu.

Tab. 19: Izotopové složení Pb v SRM 2711a.

	Frakce I	Frakce II	Frakce III	Frakce IV
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1,1117	1,1079	1,1128	1,1284
SD	0,0008	0,0009	0,0009	0,0019
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2,1643	2,1590	2,1593	2,1449
SD	0,0011	0,0028	0,0051	0,0028

SRM 2711a má v porovnání s ostatními referenčními materiály analyzovanými v této práci nejnižší hodnoty izotopového poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ frakcí I – III má významně nižší hodnotu poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ než frakce IV, obsahující pravděpodobně odlišné množství antropogenního a litogenního Pb.

Nízké hodnoty izotopového poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ SRM 2711a frakcí I, II, III naznačují v porovnání se studií dle Rabinowitze (2005), že Pb v SRM 2711a má pravděpodobně svůj původ v rudě vytěžené v důlní oblasti Bunker Hill v Idahu, viz tab. 17, vzdáleného více než 300 km od místa odběru materiálu k produkci SRM 2711a, tj. významná část Pb nepochází z žádného rudného dolu v blízkosti místa odběru. Pro tento předpoklad hovoří fakt, že od roku 1911 značná část ze 37 tun denně vytěžené rudy (o 30 – 75% obsahu Pb) z dolu Bunker Hill byla dopravována do komplexu ASARCO (American Smelting And Refining Company) ve Východní Heleně, lokality nedaleko místa odběru materiálu pro přípravu SRM 2711a. Tento komplex byl v provozu mezi lety 1907 – 2001 a ačkoli zpracovával rudu i z okolních dolů v Montaně (Důl Emma, Lexington a Star; viz tab. 17), největší množství zpracované rudy pocházelo z dolu Bunker Hill v Idahu (Aiken, 2008). Toto tvrzení lze potvrdit izotopovým složením SRM 2711a, které se zejména ve frakci I, II a III pohybuje mezi hodnotami poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ důlních oblastí v Montaně a Idahu (tab. 17). Frakce IV je pravděpodobně ovlivněna větším podílem přírodního Pb vázaného v silikátové matici, které zvyšuje poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ této frakce.

Je pravděpodobné, že Pb z olovnatých aditiv, viz. obr. 12 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 1,18 – 1,20; Sturges a Barrie, 1989) přecházející do půdy atmosférickou depozicí ovlivnilo izotopové složení všech frakcí SRM 2711a, množství tohoto Pb je ale nepatrné ve srovnání s antropogenním Pb majícím svůj původ v průmyslové činnosti, pocházejícího z hutí a tavíren rud v oblasti.

9 ZÁVĚR

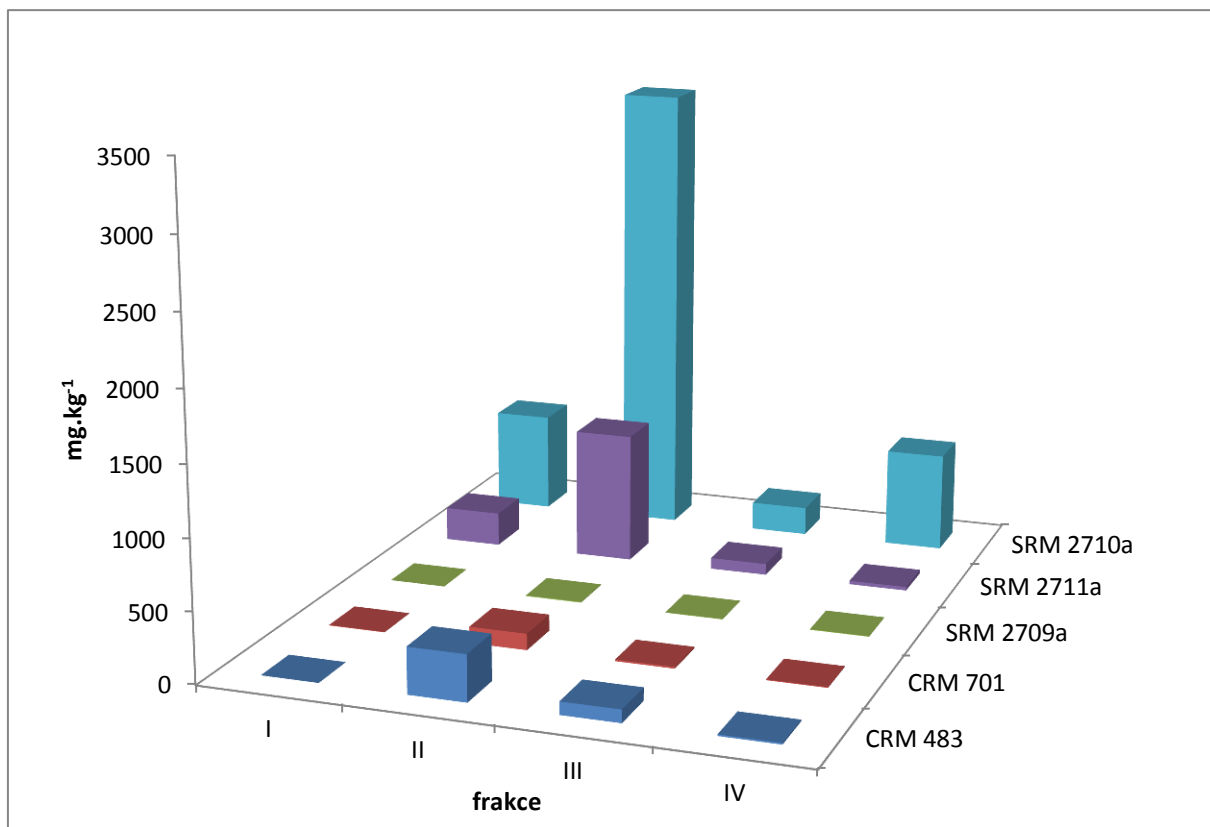
Cílem této práce bylo proměřit izotopové složení Pb ve vybraných referenčních materiálech (RM) a identifikovat v porovnání s ostatními studiemi (analyzujícími izotopové složení Pb v oblasti odběru vzorků pro přípravu referenčních materiálů) hlavní zdroje znečištění olovem.

Modifikovaná metodika sekvenční extrakční analýzy (SEA) BCR byla úspěšně použita k frakcionaci specií Pb z jednotlivých operativně definovaných frakcí do příslušných výluhů. Množství Pb stanovené ve výluzích jednotlivých frakcí analyzovaných RM umožnilo ohodnotit množství dostupného a mobilního Pb. Tyto výluhy byly zároveň použity pro analýzu izotopového složení Pb. Množství Pb vyextrahovaného do výluhů frakcí CRM 483 a CRM 701 odpovídalo indikativním a certifikovaným hodnotám studií využívajících shodnou metodiku. Pro porovnání vylouženého množství Pb v SRM 2710a a SRM 2711a byly použity studie, které s využitím metody SEA BCR extrahovaly Pb v referenčních materiálech, které předcházely materiálům analyzovaným v této práci (SRM 2710, SRM 2711); v jednotlivých kapitolách experimentální části této práce byly diskutovány odlišné hodnoty vyextrahovaného Pb v těchto RM. V této práci byla poprvé aplikována metoda SEA BCR na SRM 2709a.

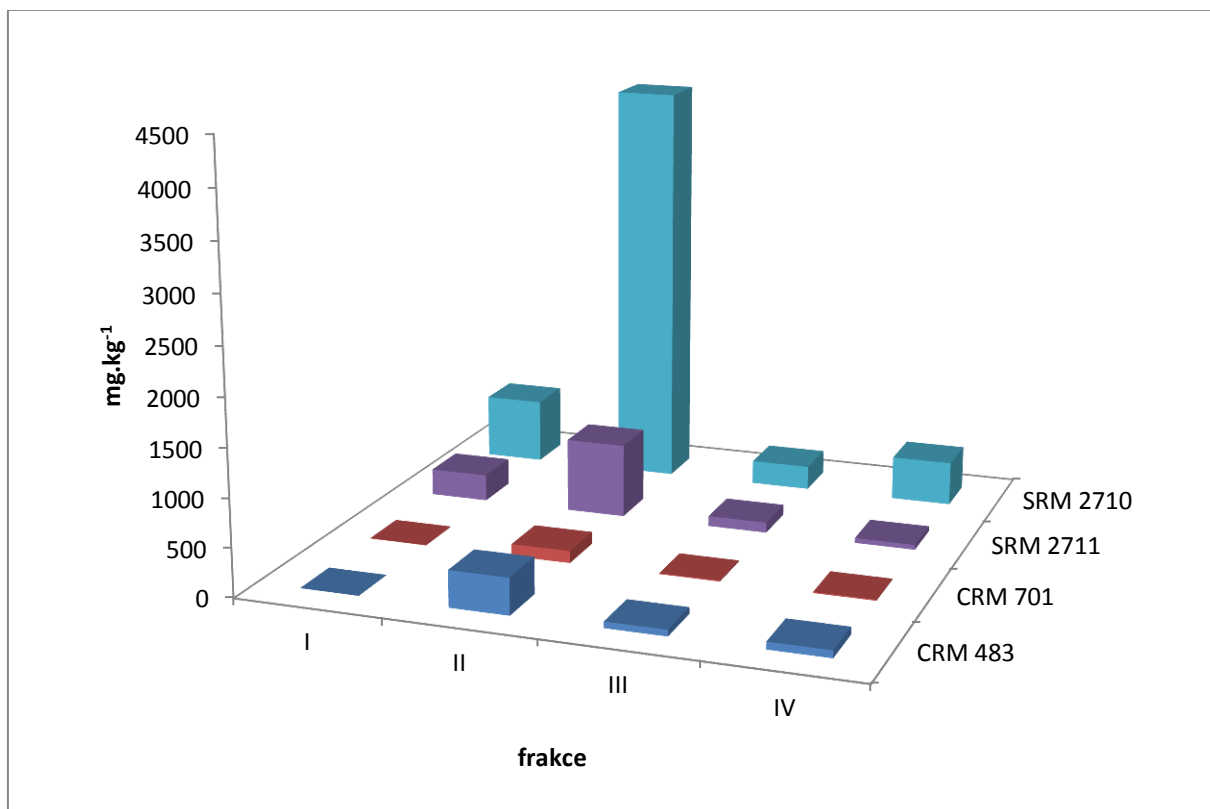
Izotopové složení Pb v analyzovaných RM bylo proměřeno s využitím hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS); proměřeny byly výluhy všech operativně definovaných frakcí metody SEA BCR a izotopové složení Pb bylo vyjádřeno jako závislost izotopových poměrů $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Regionální studie proměřující izotopové složení Pb umožnily určit pravděpodobný původ Pb v analyzovaných RM. Nejnížší hodnoty poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byly stanoveny v SRM 2711a; tento RM obsahoval významné množství Pb z polétavého materiálu emitovaného blízkou hutí zpracovávající olovnatou rudu. Klesající a rozdílné poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byly naměřeny v SRM 2710a, tento RM byl uměle obohacen o oxidy Pb neznámého původu; jejich izotopové složení významně ovlivnilo výsledné poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a zkomplikovalo určení pravděpodobného původu Pb v původně odebraném vzorku pro přípravu SRM 2710a. Nejvyšší hodnoty poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byly stanoveny v SRM 2709a; tento RM byl odebrán z neznečištěné půdy, poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ prokázaly, že majoritní část Pb v tomto RM je litogenního, tj. přírodního původu.

Izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ RM analyzovaných v této práci prokázaly, že vždy bylo Pb obsažené ve vzorku RM směsí litogenního a antropogenního Pb, tj. Pb z lidské činnosti.

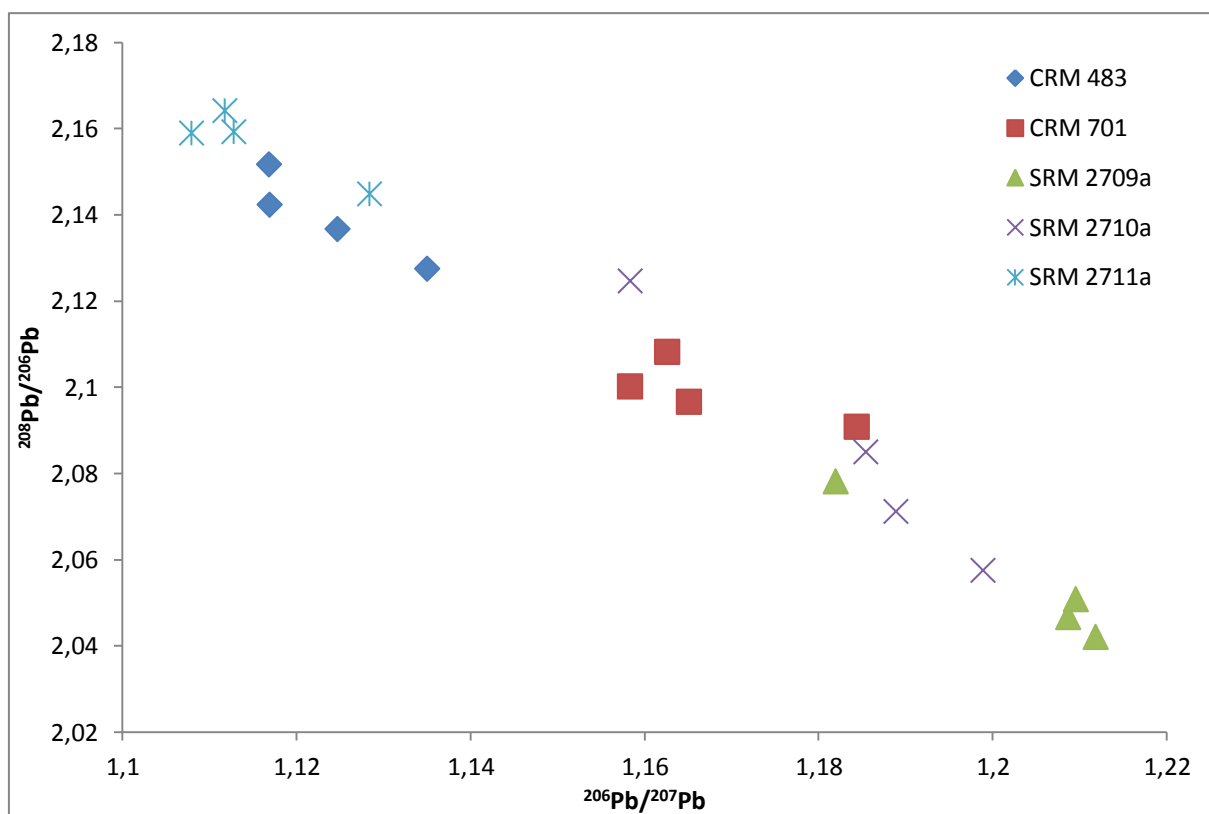
10 VOLNĚ VLOŽENÉ PŘÍLOHY



Obr. 14: Porovnání množství vyextrahovaného Pb z RM a CRM analyzovaných v této práci.



Obr. 15: Porovnání množství Pb dle certifikovaných nebo indikovaných hodnot jednotlivých frakcí metody SEA BCR (Rauret a kol., 2000, 2001: CRM 483, CRM 701; Sutherland a Tack, 2002: SRM 2710, SRM 2711).



Obr. 16: Graf závislosti poměru $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ na $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ znázorňující střední hodnotu izotopového složení všech analyzovaných referenčních materiálů v této práci.

11 PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY

- Alleman L.Y., Hamelin B., Veron A.J., Miquel J.C., Heussner S., 2000. Lead sources and transfer in the coastal Mediterranean: evidence from stable lead isotopes in marine particles. *Deep-sea Res Part II* 47: 2257-79.
- Alloway B.J., Ayres D.C., 1997. Chemical principles of Environmental Pollution, Chapman and Hall, 2nd edition, 395 s.
- Bacon J.R., Davidson C.M., 2008. Is there future for sequential extraction? *Analyst*, 133: 25-46.
- Bacon J.R., Hewitt I.J., Cooper P., 2004. Origin of lead associated with different reactive phases in Scottish upland soils: an assessment made using sequential extraction and isotope analysis. *J Environ Monit* 6: 766-73.
- Balcaen L., Moens L., Vanhaecke F., 2010. Determination of isotope ratios of metals (and metalloids) by means of inductively coupled plasma-mass spectrometry for provenancing purposes – A review. *Spectrochim Acta* 65: 769-86.
- Berrow M.L., Reaves G.A., 1984. Background levels of trace elements in soils. In: *Proceedings of the International Conference on Environmental Contamination*, London, July 1984, str. 333-40.
- Bird G., 2011. Provenancing anthropogenic Pb within the fluvial environment: Developements and challenges in the use of Pb isotopes. *Environ Inter* 37: 802-19.
- Bollhöfer A., Rosman K.J.R., 2001. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere. *Geochim Cosmochim Acta* 65: 3251-62.
- Bordas F., Bourg A.C.M., 1998. A critical evaluation of sample pretreatment for storage of contaminated sediments to be investigated for the potential mobility of their heavy metal load. *Water Air and Soil Poll* 103: 137-49.
- Bove M.A., Ayuso R.A., De Vivo B., Lima A., Albanese S., 2011. Geochemical and isotopic study of soils and waters from an Italian contaminated site: Agro Aversano (Campania). *J Geochem Explor* 109: 38-50.
- Chau Y.K., Wong P.T.S., Bengert G.A., Dunn J.L., Glen B., 1985. Occurence of alkyl-lead compounds in the Detroit and St. Clair rivers. *J Great Lakes Res* 11: 313-19.
- Chow T.J., Earl J.L., 1972. Lead isotopes in North American coals. *Science* 176: 510-21.
- Clevenger T.E., Salwan C., Koirtiyohann S.R., 1991. Lead speciation of particles on air filters collected in the vicinity of a lead smelter. *Environ Sci & Technol* 25: 1128-33.

- Doe B.R., Delevaux M.H., 1972. Source of lead in southeast Missouri galena ores. *Econ Geol* 67: 409-25.
- Dunlap C.E., Alpers C.N., Bouse R., Taylor H.E., Unruh D.M., Flegal A.R., 2008. The persistence of lead from past gasoline emissions and mining drainage in a large riparian system: Evidence from lead isotopes in the Sacramento River, California. *Geochim Cosmochim Acta* 72: 5935-48.
- Erel Y., 1998. Mechanisms and velocities of anthropogenic Pb migration in Mediterranean soils. *Environ Res* 78: 112-7.
- Erel Y., Veron A., Halicz L., 1997. Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochim Cosmochim Acta* 61: 4495-505.
- Ettler V., Mihaljevic M., Komarek M., 2004. ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution. *Anal Bioanal Chem* 378: 311-17.
- Farmer J.G., Eades L.J., Graham M.C., 1999. The lead content and isotopic composition of British coals and their implications for past and present releases of lead to the UK environment. *Environ Geochem and Health* 21: 257-72.
- Filgueiras A.V., Lavilla I., Bendicho C., 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J Environ Monit* 4: 823-57.
- Flament P., Bertho M.L., Deboudt K., Véron A., Puskaric E., 2002. European isotopic signatures for lead on atmospheric aerosols: a source apportionment based upon $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios. *Sci Total Environ* 296: 35-57.
- Florence T.M., 1982. The speciation of trace elements in waters. *Talanta* 29: 345-64.
- Gilmore E.A., Evans G.J., Ho M.D., 2001. Radiochemical assessment of the readsorption and redistribution of lead in the SM&T sequential extraction procedure. *Anal Chim Acta* 439: 139-51.
- Gleyzes C., Tellier S., Astruc M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of extraction procedures. *Trac-Trends in Anal Chem* 21: 451-67.
- Hall G.E.M., Gauthier G., Pelchat J.C., Pelchat P., Vaive J.E., 1996. Application of a sequential extraction scheme to ten geological certified reference materials for the determination of 20 elements. *J Anal Atomic Spectro* 11: 787-96.
- Hansmann W., Koppel V., 2000. Lead isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chem Geol* 171: 123-44.
- Harter R.D., 1983. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. *Soil Sci Soc America J* 47: 47-51.

- Hem J.D., 1992. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Third Edition. United States Geological Survey, Water Supply Paper 2254, 263 p.
- Hettiarachchi G.M., Pierzynski G.M., 2004. Soil lead bioavailability and in situ remediation of lead-contaminated soils: A review. *Environ Progress* 23: 78-93.
- Hlavay J., Prohaska T., Weisz M., Wenzel W.W., Stingeder G.J., 2004. Determination of trace elements bound to soils and sediments fractions (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chem* 76: 415-42.
- Kabata-Pendias A., 2001. Trace elements in soils and plants. *Third Edition. CRC Press, NY.*
- Kayhanian M., 2012. Trend and concentrations of legacy lead (Pb) in highway runoff. *Environ Poll* 160: 169-77.
- Kheboian C., Bauer C.F., 1987. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal Chem* 59: 1417-23.
- Komarek M., Ettler V., Chrastny V., Mihaljevic M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environ Inter* 34: 562-77.
- Koplík R., Čurdová E., Mestek O., 1997. Speciace stopových prvků ve vodách, půdách, sedimentech a biologických materiálech. *Chem listy* 91: 38-47.
- Kubova J., Stresko V., Bujdos M., Matus P., Medved' J., 2004. Fractionation of various elements in CRMs and in polluted soils. *Anal and Bioanal Chem* 379: 108-14.
- Li X.D., Thornton I., 2001. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochem* 16: 1693-706.
- Mestek, O., 2010. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, dostupné z WWW: http://www.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod_ICP-MS_2010.pdf, 17.6.2013.
- Mielke J.E., 1979. Composition of the Earth's crust and distribution of the elements. Review of research on modern problems in geochemistry. *Inter Assoc Geochem and Cosmochem. UNESCO report SC/GEO/544/3*: 13-37.
- Mihaljevič M., Strnad L., Šebek O., 2004. Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chem Listy* 98: 123-30.
- Miller W.P., Martens D.C., Zelazny L.W., 1986. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci Soc America J* 50: 598-601.

- Monna F., Lancelot J., Croudace I.W., Cundy A.B., Lewis J.T., 1997. Lead isotopic composition of airborne material from France and southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environ Sci Technol* 31: 2277-86.
- Navrátil T., Rohovec J., 2006: Těžká minulost jednoho z těžkých kovů. Dostupné z WWW: <http://vesmir.cz/clanek/olovo>, 5.6.2013.
- Needleman H.L., 2000. The removal of lead from gasoline: Historical and personal reflections. *Environ Research Section A* 84: 20-35.
- NIST, 2009. Certificate of analysis Standard Reference Material 2709a. National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg, MD.
- NIST, 2009. Certificate of analysis Standard Reference Material 2710a. National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg, MD.
- NIST, 2009. Certificate of analysis Standard Reference Material 2711a. National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg, MD.
- Novak M., Emmanuel S., Vile M.A., Erel Y., Veron A., Paces T., Wieder R.K., Vanecek M., Stepanova M., Brizova E., Hovorka J., 2003. Origin of lead in eight central European peat bogs determined from isotope ratios, strengths, and operation times of regional pollution sources. *Environ Sci & Technol* 37: 437-45.
- Pickering W.F., 1986. Metal ion speciation-soils and sediments (a review). *Ore Geol Rev* 1: 83-146.
- Pickler C., Pinti D.L., Ghaleb B., Garduno V.H., Tremblay A., 2012. Radium depletion and Pb-210/Ra-226 disequilibrium of Maritimo hydrothermal deposits, Los Azufres geothermal field, Mexico. *Geochem J* 46: 493-503.
- Quevauviller P., Rauret G., Muntau H., Ure A.M., Rubio R., Lopez-Sanchez J.F., Fiedler H.D., Griepink B., 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace-metal contents in sediments. *Fresenius J Anal Chem* 349: 808-14.
- Rabinowitz M.B., 2005. Lead isotopes in soils near five historic American lead smelters and refineries. *Sci Total Environ* 346: 138-48.
- Rabinowitz M.B., 2002. Isotopic characterization of various brands of corroding grade refined lead metal. *Bull Environ Contamin and Tox* 69: 501-8.
- Rauret G., 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta* 46: 449-55.
- Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Lück D., Yli-Halla M., Muntau H., Quevauviller P., 2001. The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater

sediment following a sequential extraction procedure, BCR-701 (EUR 19775). *Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg*.

Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Barahona E., Lachica M., Ure A.M., Davidson C.M., Gomez A., Luck D., Bacon J., Yli-Halla M., Muntau H., Quevauviller P., 2000. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *J Environ Monit* 2: 228-33.

Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A., Quevauviller P., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J Environ Monit* 1: 57-61.

Reimann C., Smith D.B., Woodruff L.G., Flem B., 2011. Pb-concentrations and Pb-isotope ratios in soils collected along an east-west transect across the United States. *Applied Geochem* 26: 1623-31.

Renberg I., Bränvall M.L., Bindler R., Emteryd O., 2002. Stable lead isotopes and lake sediments – a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history. *Sci Total Environ* 292: 45-54.

Sangster D.F., Outridge P.M., Davis W.J., 2000. Stable lead isotope characteristics of lead ore deposits of environmental significance. *Environ Rev* 8: 115-47.

Shirahata H., Elias R.W., Patterson C.C., Koide M., 1980. Chronological variations in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic atmospheric lead in sediments of a remote subalpine pond. *Geochim Cosmochim Acta* 44: 149-62.

Stone M., Marsalek J., 1996. Trace metal composition in street sediment: Sault Ste Marie, Canada. *Water Air and Soil Poll* 87: 149-69.

Sturges W.T., Barrie L.A., 1987. Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as tracers of United States and Canadian emissions. *Nature* 329: 144-6.

Sutherland, R.A., Tack F.M.G., 2002. Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using optimized BCR sequential extraction procedure. *Anal Chim Acta* 454: 249-57.

Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* 51: 844-51.

Teutsch N., Erel Y., Halicz L., Banin A., 2001. Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. *Geochim Cosmochim Acta* 65: 2853-64.

Ure A.M., 1991. Trace-element speciation in soils, soil extracts and solutions. *Microchim Acta* 2: 49-57.

Ure A.M., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B., 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments – an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Inter J Environ Anal Chem* 51: 135-51.

Xiao-Quan S., Bin C., 1993. Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid. *Anal Chem* 65: 802-7.

Zimmerman A.J., Weindorf D.C., 2010. Heavy metal and trace metal analysis in soil by sequential extraction: A review of procedures. *Inter J Anal Chem* 2010: 7 str.